

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE
D'AGENTS FLOCULANTS PRÉHYDROLYSÉS
À BASE D'ALUMINIUM(III)

par

Jean-Philippe Boisvert

thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, septembre 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21848-1

SOMMAIRE

Le but principal de ce travail vise la compréhension des systèmes concentrés à base d'Al(III) utilisés comme agents flocculants dans le traitement de l'eau. Les aspects étudiés portent sur la caractérisation physico-chimique et sur la dynamique de ces systèmes. Ces travaux ont permis de rationaliser les causes de l'instabilité d'un agent flocculant à base d'Al₂(SO₄)₃ appelé PASS (poly-aluminosilicate sulfate). Pour y arriver, divers agents flocculants concentrés (2,5 M Al) et préhydrolysés ($r_{\text{OH/Al}}=1,5$) ont été synthétisés à partir d'AlCl₃ auquel a été substitué de l'Al₂(SO₄)₃ en différentes proportions. La source d'alcali utilisée est un aluminosilicate de sodium (AS) et/ou un aluminat de sodium. Aussi, l'influence du silicate et du sulfate sur les espèces de l'Al(III) présentes en milieu concentré et en conditions plus diluées (0,1-0,01 M Al) a été étudiée.

La caractérisation des systèmes concentrés a été effectuée grâce aux techniques d'ultrafiltration (UF) et de compression osmotique. Les études de la dynamique d'instabilité du PASS ont été faites par turbidimétrie et UF. L'influence du silicate et du sulfate sur la spéciation de l'Al(III) en solution diluée a été mesurée par titrage alcalimétrique et par résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'²⁷Al. Certaines espèces pouvant être précipitées, leur analyse a été faite par spectroscopie infrarouge (IR) et par diffraction des rayons X (DRX).

L'étude par compression osmotique des AS alcalins révèle que les systèmes AS utilisés pour la synthèse des agents flocculants sont attractifs donc thermodynamiquement instables, peu importe le degré d'alcalinité. Le diamètre des particules et leur charge sont semblables et indépendants du degré d'alcalinité. Lors de leur mélange à l'AlCl₃ et/ou Al₂(SO₄)₃ en solution, les AS se fragmentent. L'ultrafiltration (UF) a permis de déterminer une corrélation entre la quantité d'AS et le rayon moyen des particules présentes dans les agents flocculants. Par contre, une telle corrélation avec la quantité de sulfate n'a pas été observée.

bien que le rayon des particules est plus grand avec sulfate que sans sulfate. La compression osmotique des agents flocculants concentrés montre que ces systèmes sont répulsifs, *i.e.* qu'ils ne s'agrègent pas spontanément. Dès lors, seul le mûrissement d'Ostwald peut expliquer l'instabilité observée du PASS. Le sulfate aurait le rôle antagoniste de favoriser la déstabilisation du système par mûrissement et d'empêcher sa déstabilisation par agrégation, alors que les AS jouent un rôle passif et participent peu au processus de mûrissement. L'étude de la cinétique de précipitation du PASS dilué à différents taux appuie l'hypothèse du mûrissement et montre que la dilution favorise l'agrégation orthocinétique des particules d'hydroxyde d'Al formées par hydrolyse. Il en est de même pour l'étude de la cinétique de précipitation du PASS filtré sur des membranes ayant des pores de différentes tailles. La caractérisation par RMN et le titrage de solutions diluées (0,1-0,01 M Al) des différents flocculants ainsi que par l'analyse IR et DRX du précipité obtenu de ces solutions permettent de conclure que les AS influencent la spéciation de l'Al(III). Le silicate inhibe de façon spécifique la formation de l'Al₁₃ en diminuant sa charge. Quant à lui, le sulfate favorise l'agrégation de l'Al₁₃ et sa transformation en hydroxyde d'Al amorphe. Une étude cinétique montre que les particules et oligomères présents dans les agents flocculants concentrés se réarrangent lentement en Al₁₃ après la dilution. Un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ supérieur à 0,15 empêche toute formation de cette espèce.

REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes ont participé directement ou indirectement à l'accomplissement de cette thèse. Parmi celles qui m'ont directement aidé, je tiens à souligner la contribution de mon directeur de thèse, Carmel Jolicoeur, qui, à travers ses judicieuses observations, a su me donner la latitude et l'autonomie nécessaires afin de me permettre de développer une démarche scientifique dont je me servirai tout au long de ma carrière. Je l'en remercie.

Je remercie aussi Jacques Persello qui m'a accueilli parmi son équipe de recherche et de qui j'ai appris énormément de choses au cours des trois courts mois de stage que j'ai passés à Besançon. Grâce à lui, cette thèse a acquis une dimension qui me fait en être fier.

D'autre part, je suis très reconnaissant à Thi Cong To de m'avoir appris une foule de petits trucs qui font que j'ai pu recueillir une si grande quantité de résultats en si peu de temps. Elle a aussi synthétisé la majorité des floculants caractérisés dans cette thèse et a effectué un travail préliminaire considérable au niveau de l'ultrafiltration de ce type systèmes. Sa collaboration et sa disponibilité m'auront aussi beaucoup aidé.

J'adresse également toute ma reconnaissance à ma conjointe, Catherine, pour avoir non seulement retranscrit sur traitement de texte une bonne partie de mes illisibles notes manuscrites mais aussi pour sa patience envers moi. Je lui saurais gré de bien vouloir oublier toutes ces soirées et fins de semaines consacrées au travail.

Finalement, je remercie Anita Lemieux, technicienne, et Andrée Lebel, alors stagiaire, qui ont aussi contribué à cette thèse. Je remercie la compagnie Les Produits chimiques Handy ltée qui en plus de contribuer financièrement aux travaux de recherche a gracieusement fourni quelques produits et réactifs chimiques ainsi que ses équipements et compétences scientifiques. Je remercie aussi le Fonds FCAR pour sa contribution financière sans laquelle mon stage en France n'aurait pas pu être possible.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES	x
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1-L'ALUMINIUM(III) EN MILIEU AQUEUX.....	4
1.1 L'aluminium(III) soluble	4
1.2 La formation du tridécamère	9
1.3 L'influence des conditions de synthèse sur la formation de l' Al_{13}	10
1.4 L'influence du sulfate et des complexants organiques sur la formation du tridécamère	12
1.5 Le vieillissement des hydroxydes d' Al(III) solubles et insolubles	13
1.6 La spéciation de l' Al(III) en milieu concentré.....	15
CHAPITRE 2-L'AL(III) ET LA SI(IV) EN SOLUTION ALCALINE	17
2.1 Les silicates	17
2.2 Les aluminates	18
2.3 Les alumino-silicates	20

CHAPITRE 3-MÉTHODES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE	23
3.1 Caractérisation chimique	23
3.2 Caractérisation physique	25
3.2.1 L'ultrafiltration	25
3.2.2. Effets physico-chimiques impliqués dans l'UF	30
3.2.2. La compression osmotique	34
CHAPITRE 4-MATÉRIEL ET MÉTHODES	40
4.1. Matériel	40
4.1.1. Réactifs utilisés	40
4.1.2. Appareillage.....	40
4.2. Méthodes	43
4.2.1. Synthèse des alumino-silicates	43
4.2.2. Synthèses des PASS, PAC et dérivés.....	43
4.2.3. Titrage	48
4.2.4. Dilution des PASS et ajout de sels au PASS	49
4.2.5. Ultrafiltration	50
4.2.6 Compression osmotique.....	53
4.2.7. Préparation des échantillons pour analyse par RMN, IR et DRX	54
CHAPITRE 5-PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.....	57
5.1. Caractérisation chimique	57
5.1.1. Titrages alcalimétriques.....	57
5.1.2. Spectroscopie RMN	65
5.1.3. Spectroscopie IR	74
5.1.4. DRX	78
5.2. Caractérisation physique	84
5.2.1. Compression osmotique.....	84
5.2.2. L'ultrafiltration	95
5.3. Cinétique de précipitation	111
5.3.1. Effet de la dilution	111
5.3.2. Effet de la filtration.....	117
5.3.3. Effet de l'addition de sels.....	119

CHAPITRE 6-DISCUSSION.....	122
6.1. Caractérisation chimique	122
6.1.1. Titrages alcalimétriques.....	122
6.1.2. Spectroscopie RMN	125
6.1.3. Spectroscopie IR	128
6.1.4. DRX.....	129
6.2. Caractérisation physique	130
6.2.1. Compression osmotique.....	130
6.2.2. L'ultrafiltration	140
6.3. Cinétique de précipitation	146
CONCLUSION	152
ANNEXE I	157
ANNEXE II	162
II.1. Modèle de résistance	162
II.2. Modèle osmotique	163
ANNEXE III	164
ANNEXE IV	165
IV.1. Potentiels répulsifs.....	165
IV.1.1. Le potentiel structural	165
IV.1.2. Le potentiel électrostatique	166
IV.1.3. Le potentiel électronique	167
IV.2. Potentiels attractifs.....	168
IV.2.1. Le potentiel de van der Waals.....	168
IV.2.2. Interactions lyophobes	169
IV.2.3. Le potentiel d'image	169
BIBLIOGRAPHIE.....	171

LISTE DES TABLEAUX

1. Produits d'hydrolyse des monomères d'Al(III) selon l'équation [1-1] d'après diverses sources.	5
2. Produits d'hydrolyse des principaux oligomères d'Al(III) selon l'équation [1-2]	6
3. Oligomères d'Al(III) proposés par différents auteurs pour expliquer divers résultats expérimentaux ou hypothèses.	8
4. Produits d'équilibre de surface de l'hydroxyde amorphe avec H^+ selon les équilibres donnés par les équations chimiques [1-3] et [1-4].	14
5. Déplacement chimique de ^{27}Al des différentes unités structurales retrouvées dans les AS en solution.	22
6. Déplacement chimique des différents pics en RMN de ^{27}Al correspondant aux espèces solubles de l'Al(III).	24
7. Assignment des bandes IR du précipité $Al_{13}-XO_4$	25
8. Pourcentages en AlO_2 et SiO_2 des solutions utilisées pour la synthèse d'AS à différents $r_{Si/(Si+Al)}$ et à un $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)} = 0,31$	44
9. Pourcentages en AlO_2 et SiO_2 des solutions utilisées pour la synthèse d'AS à différents $r_{Si/(Si+Al)}$ et à un $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)} = 1,25$	45
10. Caractéristiques chimiques des PASS, PAC et dérivés ^a	48
11. Résumé des méthodes utilisées pour caractériser les PASS, PAC et dérivés.	54
12. Caractéristiques des AS soumis à la compression osmotique.	56
13. $r_{OH/Al}$ initial et $r_{OH/Al}$ des points d'inflexion déterminés par titrage lent (débit de titrant: 0,01 ml/min) de différents PACSi.	60
14. $r_{OH/Al}$ initial et $r_{OH/Al}$ des points d'inflexion déterminés par titrage rapide (débit de titrant: 0,05 ml/min) de différents PACSi.	61
15. $r_{OH/Al}$ initial et $r_{OH/Al}$ des points d'équivalences déterminés par titrage lent (débit de titrant: 0,01 ml/min) de différents PACSO ₄	64

16. $r_{OH/Al}$ initial et $r_{OH/Al}$ des points d'équivalences déterminés par titrage lent (débit de titrant: 0,01 ml/min) de différents PACSiSO ₄ 0,01M Al.	65
17. Intensité relative et dhkl calculés et observés aux angles 2θ pour une poudre d'Al ₁₃ -SO ₄ . Comparaison avec les valeurs observées par Bradley et al. (112) pour une poudre d'Al ₁₃ -SeO ₄	81
18. Caractérisation chimique du dialysat et du retentat des AS alcalins soumis à une compression osmotique par du PEG 12,5%.....	90
19. Caractéristiques des membranes utilisées.....	98
20. Fractions d'Al retenue par les différentes membranes lors de l'UF à sec des solutions d'Al ₂ (SO ₄) ₃	99
21. Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSi.	102
22. Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSO ₄	106
23. Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSiSO ₄	108
24. $r_{SO_4/Al}$, $r_{OH/Al}$ et $r_{Si/Al}$ des différentes fractions obtenues par UF à sec du PASS.	111
25. Paramètres cinétiques pour une suspension d'un PASS dilué à différentes [Al].....	114
26. Effet sur les paramètres cinétiques de la filtration d'un PASS non-dilué par des membranes ayant des pores de différentes tailles moyennes.....	118
27. Paramètres cinétiques tirés du graphe de $\tau = f(t)$ pour une suspension d'un PASS non dilué en présence de différents anions (X) et dont le $r_{X/Al}=0,1$	120
28. Paramètres cinétiques tirés du graphe de $\tau = f(t)$ pour une suspension d'un PASS dilué à 0.7M Al en présence de différents anions (X) et dont le $r_{X/Al}=0,1$	122
29. $r_{(OH/Al)eff}$ des PACSi aux $r_{(OH/Al)t}=1,5$ et 2,4 considérant un $r_{(Al/Si)AS}=1,2$	126
30. $r_{(OH/Al)eff}$ des PACSi aux $r_{(OH/Al)t}=1,5$ et 2,4 considérant un $r_{(Al/Si)AS}=3$	127

LISTE DES FIGURES

1. Titrage d'une solution $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,07 M par injection de NaOH. A: courbe de titrage pH vs $r_{\text{OH/Al}}$. B: dérivée de la courbe A; $d(\text{pH})/d(r_{\text{OH/Al}})$ vs $r_{\text{OH/Al}}$. Cercles pleins: rapport de Rayleigh (mesure de turbidité). Figure tirée de (27).....	9
2. Structure moléculaire de l' Al_{13} déterminée par cristallographie (39).	10
3. Mécanisme de formation du tridécamère proposé par Masion <i>et al</i> (33).....	11
4. Distribution déterminée par RMN de ^{27}Al des espèces présentes dans une solution 0,05 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en fonction du $r_{\text{OH/Al}}$ (45).....	12
5. Réarrangement et polymérisation du tridécamère lors du vieillissement de solutions ayant un $r_{\text{OH/Al}} < 2,5$ (65).....	14
6. Comparaison entre les flux volumétriques observé et calculé par l'équation de Hagen-Poiseuille pour une solution de polymère.....	27
7. Distribution de la concentration de soluté (C_B) à l'interphase membrane-solution.	28
8. Distribution de concentration d'un soluté dans l'interphase membrane-solution en présence de gel à l'interface.....	29
9. UF en continu.....	50
10. UF en discontinu (diafiltration); plusieurs cycles.....	51
11. Methode d'UF «à sec» ; un seul cycle.	53
12. Comparaison des courbes de titrage de AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et PAC par NaOH 1N à un débit de titrant de 0,03 ml/min. $[\text{Al}] = 0,01 \text{ M}$	58
13. Comparaison des courbes de titrage de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PAS et PASS par NaOH 1N à un débit de titrant de 0,03 ml/min. $[\text{Al}] = 0,01 \text{ M}$	58
14. Courbes de titrage des PACSi à débit lent. Débit de titrant; 0,01 ml/min. $[\text{Al}] = 0,01 \text{ M}$	60
15. Courbes de titrage des PACSi à débit rapide. Débit de titrant; 0,05 ml/min. $[\text{Al}] = 0,01 \text{ M}$	61

16. Comparaison des courbes de titrage du PACSi 0,04 à deux débits de titrant.	62
17. Courbes de titrage des PACSO ₄ à débit lent. Débit de titrant; 0,01 ml/min. [Al]=0,01 M.	63
18. Courbes de titrage des PACSiSO ₄ à débit lent. Débit de titrant; 0,01 ml/min. [Al]=0,01 M.....	63
19. Comparaison des spectres RMN de ²⁷ Al d'un PAC préparé par la synthèse de Akitt et Farthing. (14) à partir de Na ₂ CO ₃ en solution (PAC STD) et d'un PAC préparé à partir d'aluminate.....	67
20. Spectres RMN des solutions de PACSi. [Al]=0,1 M; rOH/Al=1,5. Les pics à δ=0 ppm sont tronqués pour permettre l'agrandissement des pics à δ=63 ppm.....	67
21. Rapports AlIV/(AlIV + Al ³⁺) déterminés par intégration des pics RMN des solutions de PACSi à δ=0 et 63 ppm à deux rOH/Al. [Al]=0,1 M.....	68
22. Spectres RMN des solutions de PACSO ₄ . [Al]=0,1 M; rOH/Al=1,5. Les pics à δ=0 ppm sont tronqués pour permettre l'agrandissement des pics à δ=63 ppm.....	68
23. Rapports AlIV/(AlIV + Al ³⁺) déterminés par intégration des pics RMN des solutions de PACSO ₄ à δ=0 et 63 ppm à deux rOH/Al. [Al]=0,1 M.	69
24. Spectre RMN des solutions de PACSiSO ₄ . [Al]=0,1 M; rOH/Al=1,5. Les pics à δ=0 ppm sont tronqués pour permettre l'agrandissement des pics à δ=63 ppm.	70
25. Rapports AlIV/(AlIV + Al ³⁺) déterminés par intégration des pics RMN des solutions de PACSiSO ₄ à δ=0 et 63 ppm à deux rOH/Al. [Al]=0,1 M.	71
26. Spectre RMN du PAC. [Al]=1,5 M, rOH/Al=1,5.....	71
27. Fraction des espèces détectables par RMN en fonction de la dilution du PAC de rOH/Al=1,5..	72
28. Spectre RMN d'un PAC STD âgé de plus de 10 mois. [Al]=0,7 M, rOH/Al=2,0.	72
29. Comparaison des spectres RMN (a) du PASS 2,5 M Al (rOH/Al=1,5) et (b) de l'alun 2,0 M Al.	73

30. Comparaison des spectres IR d'un solide obtenu par précipitation d'un PAC STD (a) et du solide précipité par Na ₂ SO ₄ immédiatement (b) et 48 heures (c) après ajustement du rOH/Al du PAC. [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4. L'attribution des bandes est tirée de Bradley et al (66).	75
31. Spectres IR du solide précipité par Na ₂ SO ₄ immédiatement après ajustement du rOH/Al des PACSi. [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4.....	76
32. Spectres IR du solide précipité par Na ₂ SO ₄ 48 heures après ajustement du rOH/Al des PACSi. [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4.	77
33. Spectres IR du solide précipité par Na ₂ SO ₄ 48 heures après ajustement du rOH/Al des PACSO ₄ . [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4..	78
34. Diffractogrammes des solides précipités par Na ₂ SO ₄ 48 heures après ajustement du rOH/Al du PAC et du PAC STD. [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4.	80
35. Diffractogrammes des solides précipités par Na ₂ SO ₄ immédiatement après ajustement du rOH/Al des PACSi. [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4.....	82
36. Diffractogrammes des solides précipités par Na ₂ SO ₄ 48 heures après ajustement du rOH/Al des PACSi. [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4.....	82
37. Diffractogrammes des solides précipités par Na ₂ SO ₄ 48 heures après ajustement du rOH/Al des PACSO ₄ . [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4.....	83
38. Diffractogrammes des solides précipités par Na ₂ SO ₄ 48 heures après ajustement du rOH/Al des PACSiSO ₄ . [Al]=0,1 M, rOH/Al=2,4.	83
39. Variation de la pression osmotique induite par le PEG utilisé pour les expériences de compression osmotique.	85
40. Courbe de compression osmotique à l'équilibre de l'AS 0,04 par du PEG (MM)=35 kD.	85
41a (haut) et 41b (bas). Courbes de compression osmotique à l'équilibre de l'AS 0,12 (haut) et 0,91 (bas) par du PEG (MM)=35 kD.	86

42. Courbe de compression osmotique à l'équilibre de l'AS 0,98 par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD.	87
43. Diagramme de phases du système AS $rNa_2O/(SiO_2 + AlO_2) = 0,31$	92
44. Diagramme de phases du système AS $rNa_2O/(SiO_2 + AlO_2) = 1,25$	93
45. Courbe de compression osmotique à l'équilibre du PACSO4 0,05 par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD.	94
46. Courbes de compression osmotique à l'équilibre ∇ du PACSiSO4 0,05 et \square du PASS par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD.	95
47. Caractéristiques de réjection des membranes d'UF de type YM. Courbes tracées à partir de données fournies par Amicon.	97
48. Corrélation entre la masse molaire et le rayon hydrodynamique a_H des protéines utilisées comme référence pour étalonner les membranes d'UF.	98
49. Comparaison de deux méthodes d'UF à sec d'un PASS 2,0 M Al. ∇ Un nouvel échantillon de PASS pour chaque membrane (moyenne sur quatre essais d'UF), o un même échantillon de PASS pour toutes les membranes (moyenne sur 6 essais d'UF).	100
50. Distribution de l'Al(III) dans les PACSi concentrés.	102
51. Distribution de SiO2 dans les PACSi concentrés.	103
52. Distribution du rSi/Al dans les PACSi concentrés.	105
53. Distribution de l'Al(III) dans les PACSO4 concentrés.	105
54. Distribution de SO4 dans les PACSO4 concentrés.	106
55. Distribution du rSO4/Al dans les PACSO4 concentrés.	107
56. Distribution de l'Al(III) dans les PACSiSO4 concentrés.	108
57. Distribution de SiO2 dans les PACSiSO4 concentrés.	109
58. Distribution de SO4 dans les PACSiSO4 concentrés.	109
59. Distribution du rSi/Al dans les PACSiSO4 concentrés.	110
60. Distribution du rSO4/Al dans les PACSiSO4 concentrés.	110

61. Turbidité en fonction du temps du PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al avec H ₂ O, pH 3,46.	113
62. dt/dt en fonction de t calculés à partir des résultats expérimentaux présentés à la figure 61.	113
63. Évolution du % d'Al(III) retenu sur une membrane de type YM 10 en fonction du temps lors de la filtration d'un PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al.	114
64. Évolution du rSO ₄ /Al des particules retenues sur une membrane de type YM 10 en fonction du temps lors de la filtration d'un PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al..	115
65. Évolution du rSi/Al des particules retenues sur une membrane de type YM 10 en fonction du temps lors de la filtration d'un PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al..	115
66. Spectres IR des précipités à l'équilibre obtenus suite à la dilution du PASS 2,5 M Al à différentes concentrations en Al.	116
67. Spectres de diffraction des poudres des précipités à l'équilibre obtenus suite à la dilution du PASS 2,5 M Al à différentes concentrations en Al.	117
68. Effet de la filtration sur le temps d'induction du processus de précipitation du PASS 2,5 M Al.	118
69. Distribution de masse de l'Al(III) en fonction du temps déterminée par UF à sec d'un PASS 2,5 M Al.	119
70. Effet de la présence de sels de sodium sur le temps d'induction du processus de précipitation du PASS 2,5 M Al. rX/Al=0.1 où X=F, Cl, I, H ₂ PO ₄	120
71. Effet de la présence de sels de sodium sur le temps d'induction du processus de précipitation du PASS dilué 0,7 M Al. rX/Al=0.1 où X=F, Cl, I, H ₂ PO ₄	121
72. Schéma des espèces présentes lors du titrage alcalimétrique d'AlCl ₃	123

73. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un sol d'AS ayant un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ initial de 0.04 et un $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)}$ de 0.31.	134
74. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un AS ayant un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ initial de 0.12 et un $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)}$ de 1.25.	135
75. Structure proposée d'une particule primaire d'un AS alcalin utilisé dans la synthèse du PASS.....	136
76. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un AS ayant un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ initial de 0.91 et un $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)}$ de 1.25.	137
77. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un AS ayant un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ initial de 0.98 et un $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)}$ de 0.31.	138
78. Fragmentation des AS alcalins lors du choc acide.	144
79. Illustration schématique des particules contenues dans le PASS.	154
I-1. Cellule à ultrafiltration (UF)	158

INTRODUCTION

Le traitement physico-chimique de l'eau par coagulation-floculation s'effectue généralement grâce à un agent flocculant acide qui a la propriété de s'hydrolyser. L'enlèvement des solides en suspension par entraînement et la précipitation-complexation-adsorption des contaminants organiques ou inorganiques font partie des nombreux phénomènes qui surviennent lors de l'hydrolyse des agents flocculants. Parmi les agents flocculants, l'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) en solution concentrée est un des plus utilisés en Amérique du Nord étant donné son bas prix. Malgré sa grande capacité flocculante sur une large plage de pH, l'alun est relativement acide et son utilisation nécessite souvent un réajustement du pH de l'eau traitée. D'autre part, son efficacité flocculante est considérablement réduite en eau froide et il laisse en solution une quantité d'Al résiduelle à la limite des normes de l'eau potable. Pour pallier à ces inconvénients, des flocculants partiellement préhydrolysés à base de chlorure d'aluminium (AlCl_3) appelés PAC ont été développés et sont largement commercialisés, notamment en Europe, depuis plus de quinze ans. D'une efficacité supérieure à l'alun, ils coûtent aussi plus cher que celui-ci.

Un nouveau type de flocculant préhydrolysé, à base d'alun et d'alumino-silicate a été mis au point depuis quelques années; ce flocculant, appelé PASS (acronyme de poly-alumino-silicate sulfate), regroupe les avantages des deux premiers sans en avoir les inconvénients. De plus, les floccs formés par le PASS sont plus résistants au cisaillement et sédimentent plus rapidement que les floccs formés par l'alun et le PAC. Ce sont là des qualités essentielles au traitement efficace de l'eau utilisée en grande quantité dans plusieurs procédés industriels. Comme les autres flocculants, le PASS s'utilise en solution concentrée, mais contrairement à eux, il possède un caractère instable qui mène à sa précipitation en quelques mois, selon les conditions de synthèse.

Malgré tous les avantages qu'a le PASS sur les autres floculants, ce caractère instable représente une limite importante à son utilisation à grande échelle.

Le but principal de ce travail est d'élucider les causes de l'instabilité du PASS et de définir les correctifs qui permettront de la contrôler. Les moyens utilisés pour y parvenir passent nécessairement par la caractérisation des PASS dont on ne connaît que très peu de choses. La stratégie employée consiste à reprendre une partie des travaux déjà publiés sur la caractérisation des PAC et d'en comparer les résultats pour fin de validation des méthodes utilisées. Une fois les méthodes maîtrisées, deux composés que l'on retrouve dans le PASS (le silicate et le sulfate) sont ajoutés au PAC d'abord séparément, puis simultanément, en des proportions croissantes qui mènent peu à peu à la synthèse du PASS. En plus des méthodes «classiques» de caractérisation chimique de ces produits (spectroscopies infrarouge, résonance magnétique nucléaire et diffraction des rayons-X), des méthodes de caractérisation physique comme l'ultrafiltration et la compression osmotique sont utilisées afin de cerner l'effet de SiO_2 et SO_4 sur les propriétés physico-chimiques des différents agents floculants synthétisés. Un accent particulier est mis sur la stabilité (ou l'instabilité) du PASS par l'étude de sa cinétique et de ses modes de précipitation. Ainsi, différents sels de sodium ont été ajoutés au PASS afin de provoquer sa déstabilisation ou au contraire d'améliorer sa stabilité. Les effets d'autres perturbations comme la dilution ou la filtration sont aussi étudiés. Par ailleurs, des travaux ont été faits afin d'analyser les aluminosilicates utilisés dans la synthèse du PASS et de vérifier la nature de leur influence possible sur la stabilité du PASS.

Cet ouvrage contient six chapitres. Le premier chapitre consiste en un résumé des principales connaissances sur les PAC qui se rapportent directement aux travaux présentés. De la même façon, le deuxième chapitre est consacré aux solutions de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates (AS). Ces derniers, préparés à partir des premiers, sont, rappelons-le, nécessaires à la synthèse des PASS. Le sujet des AS est un domaine en soit et afin d'éviter d'en faire une thèse

dans une thèse, seules les informations pertinentes à l'analyse des résultats sont résumées dans ce chapitre. On retrouve au troisième chapitre les principaux résultats recensés d'analyse chimique obtenus lors de la caractérisation des PAC. On y retrouve aussi la description générale des deux méthodes de caractérisation physique utilisées, soit l'ultrafiltration et la compression osmotique. Un effort a été fait afin d'en présenter les fondements utiles à l'interprétation correcte des résultats obtenus. Les produits et méthodes expérimentales sont présentés au chapitre quatre. C'est à l'intérieur de ce chapitre que sont décrites les synthèses des agents floculants qui ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique. Les résultats de caractérisation sont regroupés au chapitre cinq, alors qu'ils sont discutés au sixième et dernier chapitre.

Mis à part la caractérisation chimique des PAC, nécessaire pour permettre la comparaison, et quelques travaux préliminaires de caractérisation physique du PASS publiés par notre groupe de recherche, la totalité des résultats présentés ici sont originaux. De même, sauf le PAS et PASS, tous les produits concentrés synthétisés sont aussi originaux par leur composition chimique et/ou par leur méthode de synthèse.

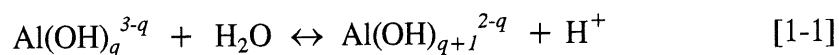
CHAPITRE 1

L'ALUMINIUM(III) EN MILIEU AQUEUX

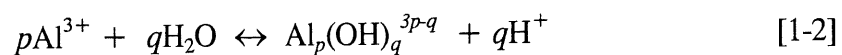
1.1 L'aluminium(III) soluble

La chimie de l'Al(III) en milieu aqueux se caractérise par une complexité dont toutes les subtilités ne sont pas encore élucidées, et ce, malgré un effort de recherche considérable effectué au cours des vingt dernières années. Les contradictions relevées dans la littérature au sujet de la spéciation de l'Al(III) soluble sont nombreuses encore aujourd'hui, et proviennent généralement du grand nombre de paramètres qui influencent cette spéciation. Parmi ces paramètres, retenons le rapport molaire OH/Al ($r_{OH/Al}$), la concentration, la présence de complexants organiques, la nature du contre-ion et la cinétique de formation des différentes espèces. Ces paramètres seront approfondis ultérieurement. De plus, à pH neutre, la formation d'une phase solide dont la nature dépend elle aussi de ces paramètres ajoute à la complexité car cette phase solide subit plusieurs transformations en fonction du temps dont la période peut s'étendre de quelques heures à plusieurs années selon les conditions expérimentales.

Une partie de la spéciation de l'Al(III) soluble peut être décrite par la réaction d'hydrolyse générale pour les monomères:



ou, pour les oligomères;



Les espèces les plus communes formées lors de l'hydrolyse de l'Al(III) ainsi que les pK des réactions à dilution infinie sont rapportés aux tableaux 1 et 2 de façon non exhaustive.

Tableau 1. *Produits d'hydrolyse des monomères d'Al(III) selon l'équation [1-1] d'après diverses sources.*

espèces	pK	références
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	4,95	(1)
	5,52	(2)
	4,96	(3)
	4,4	(4)
	4,89	(5)
	4,97	publié par (6)
	5,12	calculé (7)
	5,52	(3)
	4,99	(8)
	5,01	(9)
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	5,6	(1)
	5,78	(2)
	5,6	(3)
	5,43	(5)
	4,33	(6)
	5,14	(8)
$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	6,7	(1)
	6,0	(2)
	5,94	(3)
	5,96	(5)
	5,7	(6)
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	5,6	(1)
	6,16	(2)
	6,4	(3)
	8,0	(6)
	5,9	extrapolé de (9)

Comme on peut le voir, les valeurs des pK qui régissent la formation des espèces rassemblées aux tableaux 1 et 2 ne fait pas l'unanimité. Parfois, c'est l'existence même des espèces qui prête à controverse. Par exemple, plusieurs auteurs ont affirmé avoir identifié le dimère $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ autant par potentiométrie que par RMN (5,6,10-21).

Tableau 2. *Produits d'hydrolyse des principaux oligomères d'Al(III) selon l'équation [1-2]*

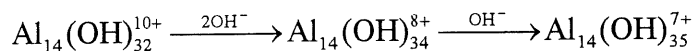
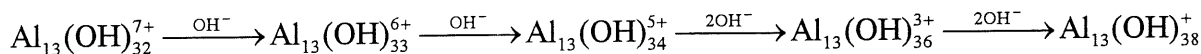
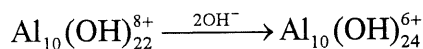
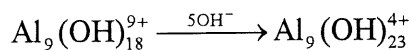
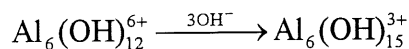
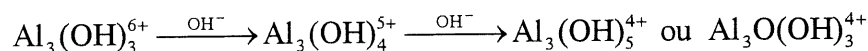
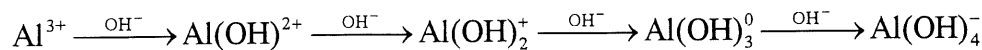
espèces	pK	références
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (*)	6,2	(5)
	7,7	(6)
	7,0	(10)
$\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (*)	13,57	(2,3)
	13,94	(6)
	13,66	(7)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ (*)	109,2	(2,3)
	98,73	(6)
	122,84	(7)
	104,5	(10)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$	111,28	(11)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{36}^{3+}$ (*)	105	(12)
	124,14	(11)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{38}^{+}$	136,87	(11)

(*) espèces qui font généralement l'objet d'un consensus

D'autres vont même jusqu'à publier des fonctions thermodynamiques reliant son pK à la température (22,23). Pourtant, dès le début des années 80, Ohman et Forsting (3) mettaient en doute cette espèce et proposaient plutôt la formation d'un trimère. À quelques années d'intervalle, Brown *et al* (7,24), puis Thompson *et al* (25) en arrivèrent sensiblement à la même conclusion. Peu de temps après, Akitt et Elders (26) convinrent de l'inexistence du dimère $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ mais proposèrent $\text{Al}_2(\text{OH})_5^{+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_8^{+}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}^{2+}$ ou $\text{Al}_5(\text{OH})_{13}^{2+}$ pour expliquer leurs résultats. De nombreuses autres espèces, plus exotiques, ont aussi été proposées et sont regroupées au tableau 3.

Il ressort de ces tableaux une certaine tendance au titrage de charges des espèces solubles d'Al(III) par OH^{-} (par analogie au titrage de charges de surface) pouvant être reliée à l'influence directe du pH sur le $r_{\text{OH/Al}}$ (voir équation [1-1] et [1-2]). Cette tendance, d'autant plus

remarquable que les espèces sont souvent proposées par des auteurs différents, est présentée par les séries suivantes:



C'est ce titrage de charges des espèces solubles qui pourrait expliquer la courbe de titrage particulière de l'Al(III). Une courbe de titrage alcalimétrique de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tirée de Vermeulen *et al* (27) (courbe A) est montrée à la figure 1. À partir de la RMN de ^{27}Al , (voir section 3.1) Bottero et ses collaborateurs (28,29) ont été les premiers à suggérer une analyse détaillée de chaque portion de la courbe de titrage. Selon eux, le premier plateau serait associé à la formation du tridécamère $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ à partir des monomères et/ou oligomères. Le deuxième

plateau situé à un $r_{\text{OH/Al}} \approx 2,5$ serait dû à l'agrégation des tridécamères (Al_{13}) et au titrage des charges de cet agrégat. Selon des analyses en diffusion des rayons-X aux petits angles (DXPA), l'agrégation des Al_{13} s'accroît en augmentant le $r_{\text{OH/Al}}$ des solutions pour former des agrégats de géométrie fractale dont la dimension passe de 1,43 pour un $r_{\text{OH/Al}}$ de 2,5 à 1,85 pour un $r_{\text{OH/Al}}$ de 2,6 (30-32). À un $r_{\text{OH/Al}}$ de 2,5, 75% des Al_{13} sont agrégés (31). Ces agrégats seraient les précurseurs des flocons constitués d'hydroxyde d'Al(III) amorphe. Les détails des mécanismes de transformation de l' Al_{13} en $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont donnés à la section 1.5.

Tableau 3. Oligomères « exotiques » d'Al(III) proposés par différents auteurs pour expliquer divers résultats expérimentaux ou hypothèses.

espèces	références
$\text{Al}_3(\text{OH})_5^{4+}$	rapporté par (24)
$\text{Al}_3(\text{OH})_3^{6+}$	rapporté par (24)
$\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_3^{4+}$	(33)
$\text{Al}_5(\text{OH})_{12}^{3+}$	rapporté par (24)
$\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$	(34)
$\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$	(5,35)
$\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$	rapporté par (24)
$\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$	(35)
$\text{Al}_9(\text{OH})_{18}^{9+}$	(5)
$\text{Al}_9(\text{OH})_{23}^{4+}$	(35)
$\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}$	(5)
$\text{Al}_{10}(\text{OH})_{24}^{6+}$	rapporté par (24)
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{33}^{6+}$	(36)
$\text{Al}_{14}(\text{OH})_{35}^{7+}$	(5)
$\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}^{8+}$	(19,20)
$\text{Al}_{14}(\text{OH})_{32}^{10+}$	(4,37)
$\text{Al}_{16}(\text{OH})_{38}^{10+}$	(5)
$\text{Al}_{24}(\text{OH})_{60}^{12+}$	(5)

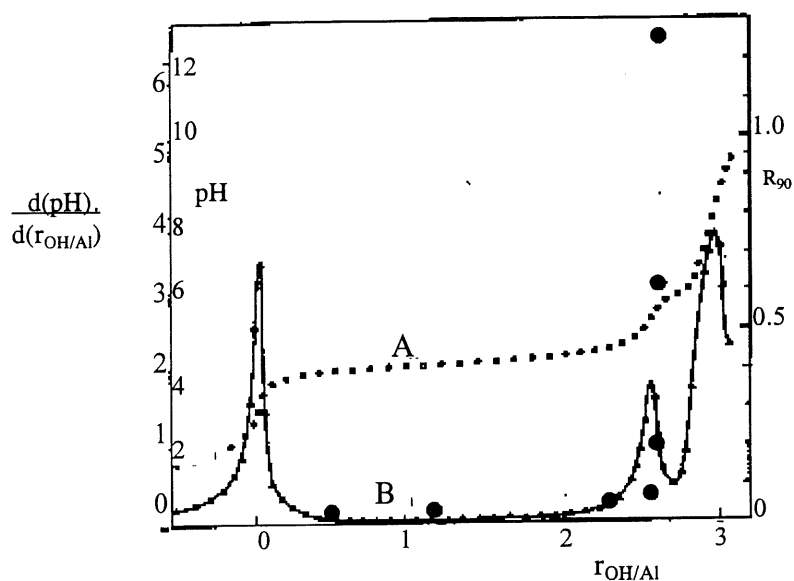


Figure 1. Titration d'une solution $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,07 M par injection de NaOH. A: courbe de titrage pH vs $r_{\text{OH/Al}}$. B: dérivée de la courbe A; $d(\text{pH})/d(r_{\text{OH/Al}})$ vs $r_{\text{OH/Al}}$. Cercles pleins: rapport de Rayleigh (mesure de turbidité). Figure tirée de (27).

1.2 La formation du tridécamère

Comme on peut le voir, l'espèce Al_{13} revêt une très grande importance dans la chimie de l'Al(III) et c'est pourquoi elle fut l'objet de nombreuses études. Johansson (38,39) a été le premier à isoler cette espèce et à en proposer la structure. L'espèce Al_{13} se compose d'un atome d'Al de géométrie tétraédrique (Al^{IV}) entouré de douze atomes d'Al de géométrie octaédrique (Al^{VI}) partageant des ligands OH ou liés entre eux par des liens $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{VI}}$. La formule chimique $[\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4\text{Al}_{12}^{\text{VI}}(\text{OH})_{24} 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$ représente plus exactement cette espèce que $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. Un modèle moléculaire en est donné à la figure 2 (39). Les méthodes de caractérisation permettant d'identifier Al_{13} seront décrites plus en détails à la section 3.1.

Deux hypothèses sont proposées pour décrire le mécanisme de formation de l' Al_{13} . D'après Bertsch (40), la formation de l' Al_{13} «(...) is an artifact of synthesis procedure requiring inhomogeneous conditions at the point of base introduction that allows Al to exist in tetrahedral coordination». Précisons que des conditions alcalines favorisent la géométrie tétraédrique de l' Al(III) (voir section 2.2). Quelques auteurs endossent cette hypothèse (4,41-43). Selon la deuxième hypothèse, proposée par Masion *et al* (33), la condensation de quatre trimères $\text{Al}_3^{\text{VI}}\text{O(OH)}_3^{4+}$ autour d'un monomère Al^{VI} forcerait ce dernier à adopter une géométrie tétraédrique étant donné le caractère nucléophile de l'atome d'oxygène partagé par les trois Al^{VI} du trimère. Ce mécanisme est schématisé à la figure 3.

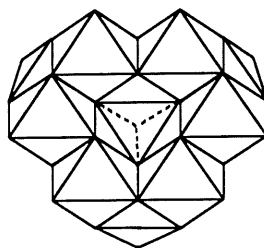


Figure 2. Structure moléculaire de l' Al_{13} déterminée par cristallographie (39).

1.3 L'influence des conditions de synthèse sur la formation de l' Al_{13}

Le mode d'addition de la base dans une solution acide d' Al(III) pour former l' Al_{13} influence grandement le rendement de la synthèse d' Al_{13} . L'ajout par injection d'une base diluée dans une solution d' AlCl_3 ou d' $\text{Al(NO}_3)_3$ $< 0,5$ M Al est préférable à l'ajout en goutte à goutte ou à l'ajout de NaHCO_3 , Na_2CO_3 ou CaCO_3 solide (14,27,41,44). De plus, un débit lent donne un meilleur rendement qu'un débit rapide (27,45).

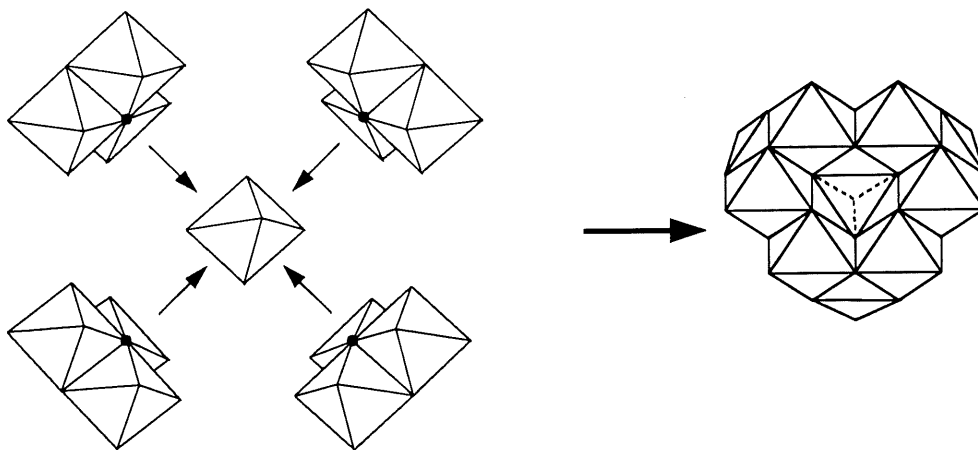


Figure 3. *Mécanisme de formation du tridécamère proposé par Masion et al (33).*

Le choc basique que subit la solution d'Al(III) favorise la formation d'hydroxyde d'Al qui se redissout par la suite en une série d'espèces solubles regroupées dans les tableaux 1 et 2. Le taux de dissolution de l'hydroxyde doit évidemment être supérieur à son taux de formation, sans quoi le précipité s'aggrave et devient insoluble (45). Par ailleurs, les oligomères se forment moins rapidement que les monomères (20) et l'équilibre (ou pseudo-équilibre, voir paragraphe suivant) est atteint en moins d'une heure (46). Dans ces conditions optimales, ($[Al] \leq 0,1$ M, $r_{OH/Al} = 2,2$, injection lente de NaOH) plusieurs auteurs ont préparé des solutions contenant à 90% ou plus, l'espèce Al_{13} (12,26,33,43,45). La distribution des espèces en fonction du $r_{OH/Al}$ d'une solution $Al(NO_3)_3$ 0,05 M est donnée à la figure 4 (45).

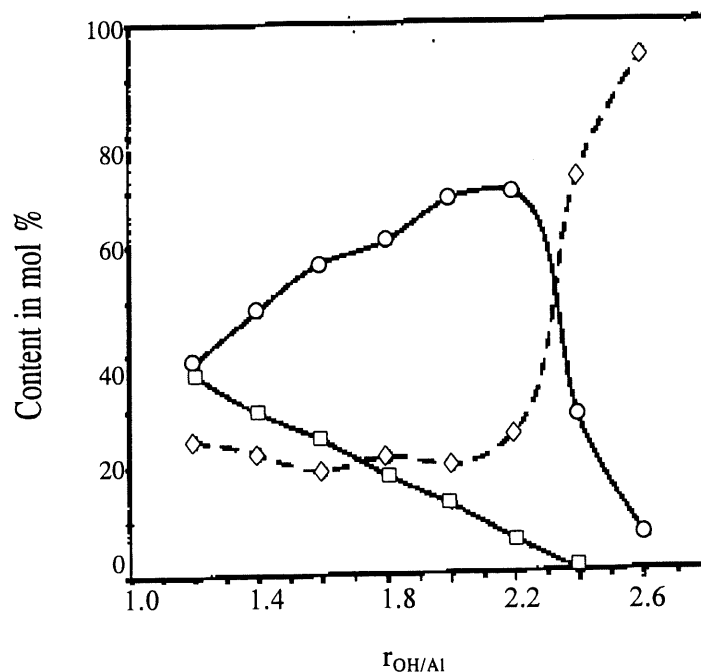


Figure 4. Distribution déterminée par RMN de ^{27}Al des espèces présentes dans une solution 0,05 M $Al(NO_3)_3$ en fonction du $r_{OH/Al}$. □ monomères, ◇ $Al(III)$ non-déetectable, ○ Al_{13} (45).

1.4 L'influence du sulfate et des complexants organiques sur la formation du tridécamère

L'ion SO_4^{2-} , introduit avant l'hydrolyse, influence aussi grandement la spéciation de l' $Al(III)$ et accélère la formation de bayerite (13). Il suffit de peu de SO_4 pour inhiber sévèrement la formation d' Al_{13} (47). De Hek *et al* (13), ont formulé l'hypothèse que le SO_4 catalyse la nucléation des hydroxydes d' Al en écrantant les charges positives portées par les oligomères. Ainsi, la floculation débute à un $r_{OH/Al}=0,5$ alors qu'en l'absence de SO_4 elle débute à un $r_{OH/Al}=2,5$. À part ces quelques observations, peu de choses sont publiées sur la spéciation de l' $Al(III)$ en présence de SO_4 .

L'effet des complexants organiques sur l'Al(III) soluble a par contre été beaucoup plus étudié. Les acides organiques ont généralement tendance à complexer l'Al(III). Des études de RMN de ^{27}Al et des études potentiométriques montrent clairement l'effet inhibiteur de ces complexants sur l' Al_{13} (2,28,33,48-52). Les complexes formés à partir du monomère, du dimère ou du trimère d'Al(III) sont plutôt favorisés (2,28,49,51-53). Cependant, la proportion relative de chacun d'eux est encore aujourd'hui sujette à controverse (54-56). Les travaux de Ohman (2) sur la complexation de l'acide citrique avec l'Al(III) montrent bien l'aspect cinétique du processus de complexation. Plus d'une heure est nécessaire pour obtenir un équilibre (2). Des études en DXPA et de RMN prouvent que les ligands organiques inhibent non seulement la formation d' Al_{13} mais dépolymérisent efficacement les Al_{13} préformés et agrégés (57-59).

1.5 Le vieillissement des hydroxydes d'Al(III) solubles et insolubles

Il apparaît de plus en plus évident que le tridécamère n'est pas une espèce stable (14,41,45,60,61). Turner (21,62), est un des premiers à en avoir indirectement soupçonné le caractère instable. Par RMN de ^{27}Al , Akitt *et al* (16) ont détecté la présence d'espèces ayant une structure proche de celle d' Al_{13} et ont observé l'effet du temps sur la concentration d' Al_{13} . Le vieillissement de solutions dont le $r_{\text{OH/Al}}$ est inférieur à 2,5 et qui contiennent l' Al_{13} en différentes proportions, favoriserait un réarrangement de la structure d' Al_{13} formant ainsi des espèces polymérisées plus stables (16,21,41,43-45,60,62-65). Fu *et al* (65) ont proposé un mécanisme de vieillissement présenté à la figure 5. Ultiment, ces polymères stables se transformeraient en un hydroxyde cristallin, de gibbsite ou boehmite (63). L'agrégation des Al_{13} par une augmentation rapide du $r_{\text{OH/Al}}$ à une valeur située entre 2,6 et 3 mène à la formation d'un hydroxyde amorphe (27) qui perd en très peu de temps son caractère

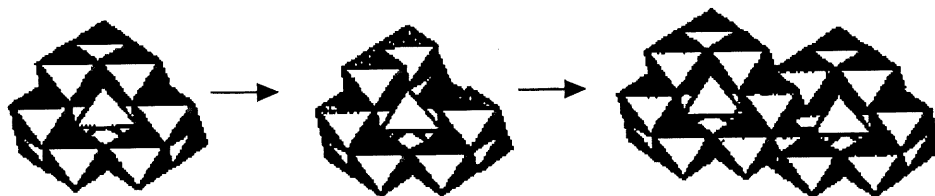
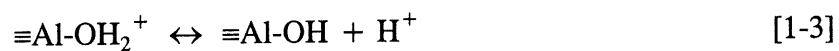


Figure 5. Réarrangement et polymérisation du tridécamère lors du vieillissement de solutions ayant un $r_{OH/Al} < 2,5$ (65).

tridécamérique (30,31,66). La surface de l'hydroxyde amorphe donne lieu aux équilibres de surface suivants:



Les pK de ces équilibres mesurés expérimentalement ou calculés, sont rassemblés au tableau 4.

Tableau 4. Produits d'équilibre de surface de l'hydroxyde amorphe avec H^+ selon les équilibres donnés par les équations chimiques [1-3] et [1-4].

équation	pK	références
$\equiv Al-OH_2^+ \leftrightarrow \equiv Al-OH + H^+$	7,5	(4)
	6,65	(67)
	5,94	calculé de (68)
	4,45	(69)
$\equiv Al-OH \leftrightarrow \equiv Al-O^- + H^+$	10,5	(4)
	10,15	(67)
	12,28	calculé de (68)
	8,45	(69)

Cet hydroxyde amorphe se transformerait en pseudo-boehmite (19) et/ou ensuite en bayerite (30,66). Une augmentation du $r_{\text{OH/Al}}$ en cours de transformation de l'hydroxyde amorphe accélère la formation de bayerite et donne aussi lieu à la formation de norstrandite et/ou de gibbsite (27,70), cette dernière variante de l'hydroxyde d'Al étant la forme thermodynamiquement stable à 25 °C.

La présence de gibbsite n'influence pas la formation d' Al_{13} à court terme (48). Toutefois, la gibbsite diminuerait considérablement son temps de vie (64). Des modèles de solubilité de la gibbsite ou de la boehmite sont généralement satisfaisants sans qu'il soit nécessaire d'introduire des constantes d'équilibre autres que celles des monomères d'Al (1,71,72), ce qui implique que la solubilisation de ces hydroxydes d'Al ne donne pas lieu à la formation d' Al_{13} . Une étude récente démontre clairement l'absence d' Al_{13} lors de la solubilisation de la boehmite (73). En présence d'argiles, l' Al_{13} préformé conserve sa structure et s'adsorbe à leur surface (74).

1.6 La spéciation de l'Al(III) en milieu concentré

Jusqu'ici tout ce qui a été dit sur la spéciation ne concernait que des solutions d' AlCl_3 de concentrations $\leq 0,1$ M Al. Les agents coagulants préhydrolysés à base d' AlCl_3 utilisés dans le traitement de l'eau ont plutôt une concentration en Al $> 1,0$ M et un $r_{\text{OH/Al}} \geq 1,5$ (47,75). Des études RMN de solutions concentrées ($> 0,75$ M Al, $r_{\text{OH/Al}} = 1,5$) montrent la présence d'une quantité importante d'oligomères et une absence totale d' Al_{13} (26,76). Toutefois, la simple dilution d'une solution concentrée et préhydrolysée entraîne une réorganisation des espèces en solution s'effectuant sur une période de temps assez longue pour être mesurée et au cours de laquelle l'espèce Al_{13} est formée (26,76). Dans des conditions similaires, des analyses par DXPA ont révélé la présence de nanoparticules dont les rayons de gyration vont de 4,8 à 20 Å selon le vieillissement des solutions (34,77).

Des agents coagulants préhydrolysés ont aussi été synthétisés à partir d'une solution concentrée d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (78,79). Ces produits, appelés poly-alumino-sulfate (PAS), ont fait l'objet de très peu de travaux publiés. Men *et al* (78), rapportent la présence de particules colloïdales dans des PAS 0,3-0,7 M Al et $r_{\text{OH/Al}}=1,25-2,0$. Par ailleurs, les PAS sont relativement instables et précipitent quelques semaines après leur synthèse selon leur condition de synthèse, leur $r_{\text{OH/Al}}$, leur concentration en Al et leur température d'entreposage (78).

L'ajout d'un mélange d'aluminate et de silicate alcalins lors de la synthèse des PAS ($r_{\text{Si/Al}} \leq 0,1$) augmente sensiblement leur stabilité (80). Les PAS ainsi synthétisés sont appelés poly-alumino-silicate sulfate (PASS). Quelques études de caractérisation par ultrafiltration montrent la présence d'une distribution de particules colloïdales dont la masse moléculaire moyenne en masse est d'environ 100 000 daltons et augmente avec le temps (81,82). Un des buts du présent travail étant justement la caractérisation physico-chimique du PASS, le lecteur trouvera de plus amples renseignements à ce sujet à la lecture des chapitres 5 et 6. La synthèse du PASS sera décrite en détail au chapitre 4.

CHAPITRE 2

L'AL(III) ET LA SI(IV) EN SOLUTION ALCALINE

2.1 Les silicates

Les solutions de silicate de sodium ont fait l'objet de nombreuses études (83). Selon leur concentration en SiO_2 et leur rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ($r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2}$), ces «solutions» contiennent diverses espèces qui vont du monomère H_4SiO_4 au gel en passant par les acides polysiliciques et les nanoparticules. De plus, la chimie des silicates est régie par des cinétiques de polymérisation, de gelification, d'agrégation, de solubilisation qui dépendent elles aussi de la concentration, du pH ainsi que de la présence de contaminants. On a qu'à consulter le livre de Iler pour se convaincre de la complexité de ces systèmes (83). Malgré cela, la somme des travaux de caractérisation effectués jusqu'ici permet de se faire une représentation assez juste de ce qu'ils contiennent. Par exemple, la spectroscopie RMN permet de différencier cinq unités structurales des silicates. La notation de Engelhardt permet de les identifier selon le nombre de liens Si-O-Si portés par l'unité considérée (84). Un monomère est représenté par la notation Q^0 alors qu'une unité reliée à un, deux, trois ou quatre autres SiO_2 sera notée Q^1 , Q^2 , Q^3 et Q^4 , respectivement. À l'équilibre, la proportion de chacune de ces unités varie selon le degré d'alcalinité (représentée par le $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2}$) et la concentration en SiO_2 . Une solution dont le $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2}$ est 1,3 et la concentration en SiO_2 est 3 mol/l (~13 % SiO_2) contient essentiellement des monomères (73 %), des dimères (11 %) et des trimères (11 %) (85). Une diminution du $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2}$ favorise la polymérisation, c'est-à-dire la formation de polyions puis de nanoparticules (83,86). La polymérisation des silicates a récemment pu être simulée, confortant ainsi les hypothèses

proposées depuis quelques années sur les mécanismes de polymérisation (87-89) et les observations sur la condensation sol-gel (90-94).

2.2 Les aluminates

Quant à elles, des solutions alcalines d'aluminate ont été relativement peu étudiées, probablement parce que la chimie des aluminates semble assez pauvre comparée à celle des silicates. Les spectroscopies Raman et infrarouge révèlent qu'à pH élevé (>13) seul le monomère est présent en solution diluée (1M Al = 3,6% Al_2O_3) et qu'en solution concentrée (5 M Al) ce monomère serait en équilibre avec un dimère $[(\text{HO})_3\text{Al}^{\text{IV}}\text{OAl}^{\text{IV}}(\text{OH})_3]^{2-}$ (95). (Rappelons que la notation Al^{IV} et Al^{VI} est utilisée pour désigner les géométries tétraédrique et octaédrique, respectivement).

La spectroscopie RMN a aussi largement été utilisée pour tenter de caractériser les solutions d'aluminate mais cette technique est ici d'application restreinte puisque la moindre asymétrie de l'environnement immédiat de l'Al atténue grandement le signal. Généralement, seul le monomère $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, par la symétrie de son champ électrique, donne un pic d'absorption intense. Son déplacement chimique (δ) est à 80 ppm en bas champ par rapport à l'ion Al^{3+} . De manière générale, l' Al^{IV} est identifiable par un δ situé entre 80 et 62 ppm alors que δ pour l' Al^{VI} varie entre 11 et 0 ppm, selon la force de l'interaction Al-O (96,97). Un grand degré d'asymétrie des espèces solubles élargit le pic de telle façon qu'il peut se confondre avec la ligne de base et ainsi devenir invisible.

Par RMN, Akitt et Gessner (98) ont proposé la présence de l'espèce $\text{Al}^{\text{VI}}(\text{OH})_6^{3-}$ en équilibre avec une espèce polymérique non définie dans une solution 0,95 M Al de $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3}=24$. L'espèce $\text{Al}^{\text{VI}}(\text{OH})_6^{3-}$ serait absente à des $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ plus bas. Lorsque le $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ passe de 1,3

à 24, le pourcentage d'Al non détectable par RMN passe de 11 à 83 %. La condensation des ions aluminates est suggérée pour expliquer la perte de signal notée dans ces solutions concentrées (99) malgré qu'une telle condensation soit interdite par la règle de Loewenstein (100). Selon cette règle, la condensation d' Al^{IV} serait instable. Seule une alternance $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{VI}}$ ou une condensation d' Al^{VI} seraient possibles. Pourtant, Bradley et Hanna (42) concluent à la présence d'un mélange d'unités Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 et Q^4 (par analogie avec la notation adoptée pour les silicates) dans des solutions de concentration en Al comparable mais beaucoup moins alcalines ($0,25 < r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{AlO}_2} < 0,75$) que celles étudiées par Akitt *et al* (99). Lorsque le $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{AlO}_2}$ diminue, une augmentation de la concentration de l'espèce Q^0 est observée au détriment des espèces polymériques, lesquelles seraient identifiables par un pic en RMN à $\delta = 73\text{-}69$ ppm. La dépolymérisation s'effectuerait en diminuant le $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{AlO}_2}$ contrairement aux silicates qui se dépolymérisent en augmentant le $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2}$.

Zambo (101) soutient l'existence d'oligomères formés par un double pontage OH de l'espèce $[\text{Al}^{\text{VI}}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Ces oligomères seraient de formule générale $[\text{Al}^{\text{VI}}_n(\text{OH})_{4n}(\text{H}_2\text{O})_2]^{n-} \cdot 4(n+4)\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Al}^{\text{VI}}_6(\text{OH})_{24}]^{6-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La distribution des espèces montre qu'à une faible concentration en Al ($< 0,5$ M Al) et à un $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{AlO}_2} > 7,5$, trois espèces principales sont présentes: $\text{Al}^{\text{IV}}(\text{OH})_4^-$, $[\text{Al}^{\text{VI}}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{Al}^{\text{VI}}(\text{OH})_4]_2^{2-}$. À des concentrations $> 1,0$ M Al et des $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{AlO}_2} < 3,5$, les espèces $[\text{Al}_2^{\text{VI}}(\text{OH})_8]^{2-}$ et $[\text{Al}_6^{\text{VI}}(\text{OH})_{24}]^{6-}$ viennent s'ajouter aux trois précédentes.

À des $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{AlO}_2}$ situés entre 0,1 et 0,2 et à une concentration d'environ 1 M Al, Bradley et Hanna (42) suggèrent la présence d'un polyoxoanion ou d'un polymère contenant de l' Al^{VI} pour expliquer la présence d'un pic RMN à $\delta = 8,1$ ppm.

Bien que les conditions expérimentales ne soient pas exactement les mêmes, il existe d'importantes contradictions entre les interprétations de Zambo (101), Bradley et Hanna (42),

Moolenaar *et al* (95) ainsi que celles de Akitt *et al* (99) en ce qui concerne la spéciation des solutions d'aluminate. À notre connaissance, peu d'études systématiques sur ces systèmes ont été faites et les études de caractérisation présentées à ce jour ne permettent nullement de conclure sur la nature exacte des espèces en solution.

2.3 Les alumino-silicates

Le mélange d'aluminates et de silicates en solution donne lieu à la formation d'alumino-silicates (AS) car les aluminates et silicates ont une très grande affinité entre eux, et ce, peu importe le pH du milieu (83). Cette affinité est tellement grande que deux phases solides d'oxydes d'alumine et de silice mises en présence en solution vont jusqu'à se dissoudre partiellement et se déposer l'une sur l'autre (83). Selon les concentrations utilisées, le $r_{Si/Al}$, la température et la spéciation des réactifs, l'Al(III) s'incorpore à même la structure du silicate donnant lieu à une diminution de la cristallinité des surfaces (102) probablement par substitution isomorphe. La présence d'Al(III) en solution peut diminuer considérablement la concentration à l'équilibre de l'acide silicique H_4SiO_4 et favoriser plutôt la formation de complexes d'AS riche en SiO_2 au détriment de la polymérisation des silicates (83). À faible concentration en H_4SiO_4 (1×10^{-4} M) et à des $r_{Si/Al} \geq 1$, seuls les complexes $Al^{VI}(OSi(OH)_3)^{2+}$, $Al_2^{VI}(OH)_2(OSi(OH)_3)_2^{2+}$ et/ou $Al_2^{VI}(OH)_2(OSi(OH)_3)^{3+}$ seraient solubles à pH 4-5,5 (103). Exley et Birchall (104) ont démontré qu'aux mêmes concentrations mais à des $r_{Si/Al} \gg 1$, l'acide silicique inhibe la croissance et l'agrégation des hydroxydes d'Al tout en favorisant la formation d'AS de petite taille. Cet effet est marqué entre pH 6 et 8.

Par ailleurs, le monomère de SiO_2 réagit fortement avec l'alumine (105) et H_4SiO_4 formerait un gel bien ordonné à la surface de l'alumine (106) dont la fonctionnalité des espèces SiO_2

polymérisées tend vers 4 (106). Une étude récente montre l'effet délétère de l'Al(III) en solution sur la cinétique de dissolution en milieu acide et basique de quelques AS (107).

La RMN est une des techniques les plus utilisées pour caractériser les AS solides. Les structures des zéolites et les argiles à différents $r_{\text{Si/Al}}$ sont désormais couramment résolues par RMN (108-110). Les solutions alcalines d'AS ont aussi pu être caractérisées par RMN. (111). Il ressort de l'étude de ces solutions que ces dernières contiennent quatre unités principales (voir tableau 5). Ces unités sont identifiées par rapport à l'Al par une notation inspirée de celle proposée par Engelhardt pour les silicates: $Q_{\text{Al}}^n(n\text{Si})$ où $n=0,1,2,3$. Par exemple, l'unité $Q_{\text{Al}}^1(1\text{Si})$ désigne un groupe Si-O-Al et l'unité $Q_{\text{Al}}^2(2\text{Si})$ désigne un groupe Si-O-Al-O-Si, etc. La proportion relative de chacune de ces unités varie selon le $r_{\text{Na}_2\text{O/SiO}_2+\text{AlO}_2}$ et le $r_{\text{Si/Si+Al}}$ des solutions (111). L'étude présentée par Mueller *et al* (111) ne permet toutefois pas d'isoler l'effet de la variation d'un seul de ces paramètres sur la proportion des unités formées.

Tableau 5. Déplacement chimique de ^{27}Al des différentes unités structurales retrouvées dans les AS en solution.

$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	notation	unité structurale
79,5	Q_{Al}^0	$\begin{array}{c} \\ -\text{Al}- \\ \end{array}$
74,3	$Q_{\text{Al}}^1(1\text{Si})$	$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Al} \equiv$
69,5	$Q_{\text{Al}}^2(2\text{Si})$	$\begin{array}{c} \\ \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si} \equiv \\ \end{array}$
64,2	$Q_{\text{Al}}^3(3\text{Si})$	$\begin{array}{c} \\ \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si} \equiv \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$

CHAPITRE 3

MÉTHODES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

3.1 Caractérisation chimique

Trois techniques de caractérisation chimique des espèces formées lors de l'hydrolyse de AlCl_3 sont couramment utilisées, soit la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie par infrarouge (IR) et la diffraction des rayons X (DRX).

La RMN de ^{27}Al est la technique de caractérisation privilégiée pour étudier la spéciation de l' Al(III) en solution. L' Al^{VI} donne des pics d'absorption à un déplacement chimique (δ) de 0 à 15 ppm, alors que le δ de l' Al^{IV} se situe entre 80 et 60 ppm. Les ions Al^{3+} et Al(OH)_4^- servent généralement de référence étant donné la grande symétrie qui les caractérise et donnent un pic étroit à 0 et 80 ppm respectivement. Les espèces Al(OH)^{2+} et Al(OH)_2^+ favorisent un élargissement du pic à 0 ppm alors que les Al^{VI} appartenant aux oligomères ou à des polymères donnent des pics très larges dont les maxima sont situés entre 4 et 12 ppm (17,25,65,76). En faisant un nombre élevé d'acquisitions (500 à 3000), il est aussi possible de détecter les Al^{VI} de l' Al_{13} à un δ de 10-12 ppm (25,65). L' Al^{IV} de cette espèce donne quant à elle un pic étroit à 62-63 ppm reflétant la grande symétrie du tétraèdre à l'intérieur du tridécamère (12,16,18). La moindre modification dans l'environnement immédiat de l' Al^{IV} , comme un réarrangement de l' Al_{13} engendre un gradient de champ électrique ce qui a pour conséquence d'atténuer de façon importante le pic à $\delta=63$ ppm. À moins que la solution ne soit très âgée, seul un nombre important d'acquisitions permettra de révéler un très large pic associé à l' Al^{IV} de l' Al_{13} .

polymérisé maintenant situé à un $\delta > 63$ ppm (16,17,65). Ces observations sont récapitulées au tableau 6.

Tableau 6. *Déplacement chimique des différents pics en RMN de ^{27}Al correspondant aux espèces solubles de l'Al(III).*

géométrie	espèces	δ (ppm)	largeur du pic	nombre d'acquisitions	références
Al^{VI}	Al^{3+}	0	étroit	peu élevé	(25)
	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$	0	large	peu élevé	(8,44)
	trimère, polymères	4-12	très large	peu élevé	(17,65)
	Al_{13}	4-12	très large	500-3000	(25,65)
Al^{IV}	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	80	étroit	peu élevé	(12)
	Al_{13}	62.5	étroit	peu élevé	(12,60)
	polymères	64-70	très large	500-3000	(16,17,65)

Une fois formée, l'espèce Al_{13} en solution peut être précipitée en y ajoutant un excès de Na_2XO_4 ($\text{X}=\text{S}$ ou Se). La structure cristalline de l' $\text{Al}_{13}\text{-XO}_4$ ainsi obtenu dépend de la nature de l'alcali utilisée lors de la synthèse de l' Al_{13} (38,39) et pourrait aussi dépendre d'autres conditions de synthèse à en juger par les spectres de DRX des poudres publiés (61, 75,112). La diversité des résultats en DRX s'explique probablement par le fait qu'il serait virtuellement impossible de cristalliser une seule phase avec Na_2SO_4 (112). Cependant, le spectre infrarouge (IR) du précipité d' Al_{13} montre une relative insensibilité au contre-ion XO_4^{2-} qui y est associé (112-114). L'assignation des bandes IR a été résolue par Bradley *et al* (112) et est rapportée au tableau 7.

Tableau 7. *Assignment des bandes IR du précipité $Al_{13}-XO_4$.*

liens	nombre d'ondes (cm^{-1})
$Al^{IV}-O$	729
$Al^{VI}-OH$	627
$Al^{VI}-O$	546
$Al^{VI}-OH_2$	492
SO_4	618

3.2 Caractérisation physique

3.2.1 L'ultrafiltration

À cause de la grande tendance à l'hydrolyse des solutions concentrées de PASS, PAS et PAC, le nombre des méthodes de caractérisation physique applicables à ces produits est restreint. La simple dilution des PAC concentrés entraîne des modifications importantes à la spéciation chimique et à la distribution des particules qu'on y retrouve (34,76). Cet effet de dilution est encore plus sensible chez les PAS (78) et PASS. Dès lors, l'ultrafiltration (UF) à sec (*i.e.* sans dilution) reste une des seules méthodes simple de caractérisation qui puisse être utilisée pour déterminer la distribution des particules dans les suspensions concentrées d'Al partiellement préhydrolysé.

À notre connaissance, il n'y aurait aucune étude publiée sur l'influence des paramètres physico-chimiques lors de l'UF de ces suspensions concentrées. Quelques travaux font état

de l'UF de suspensions colloïdales d'hydroxyde d'Al et de silice, mais d'une façon générale, seule l'influence de la taille des particules ou de leur concentration sur le flux est discutée (115-120).

Malgré sa simplicité apparente, cette technique de caractérisation est régie par des effets physico-chimiques parfois subtils qui peuvent entraîner une mauvaise interprétation des résultats. Avant d'approfondir ces effets, une brève revue des phénomènes interfaciaux propres à l'UF est donnée dans les sections suivantes. Par ailleurs, les aspects thermodynamiques sous-jacents au processus d'UF sont présentés en annexe I et s'adressent au lecteur peu familier avec l'UF.

3.2.1.1 La concentration de polarisation

Selon l'équation de Hagen-Poiseuille, le flux volumétrique (J_v) d'un liquide au travers de pores cylindriques (121) est:

$$J_v = \frac{\beta H^2 \Delta p_T}{32 \Delta x \eta_0} \quad (\text{m/sec ou L}/(\text{cm}^2 \text{sec})) \quad [3-1]$$

où $\beta = \text{porosité} = N \frac{\pi}{4} H^2$

$N = \text{nombre de pores/cm}^2$

$H = \text{diamètre moyen des pores}$

$\Delta p_T = \text{pression appliquée } (p) - \text{pression osmotique à la membrane } (\Pi_m)$

$\Delta x = \text{épaisseur de la membrane}$

$\eta_0 = \text{viscosité cinétique du solvant}$

En général, l'équation [3-1] n'est valable que pour les liquides ou les solutions très diluées. Elle devient inutilisable pour les solutions de polymères puisqu'il se développe un gradient de concentration du soluté rejeté près de la membrane qui gêne le libre écoulement du perméat (voir figure 6). Ce phénomène schématisé à la figure 7 est appelé concentration de polarisation. La grande concentration de soluté rejeté augmente sa concentration à l'interphase par rapport à sa concentration en solution et engendre un flux diffusionnel (J_{diff}) dont la force motrice est associée à l'enthalpie libre de mélange. Cette remise en solution des espèces accumulées à la surface compense pour le flux de convection (J_{conv}) qui les y a amenées. Notons ici que J_v n'est pas la résultante de J_{diff} et J_{conv} puisqu'à l'état stationnaire (*i.e.* $J_{diff} = J_{conv}$) $J_v \neq 0$. Il s'agit de deux types de flux qui ne sont pas reliés et qui n'ont pas les mêmes unités.

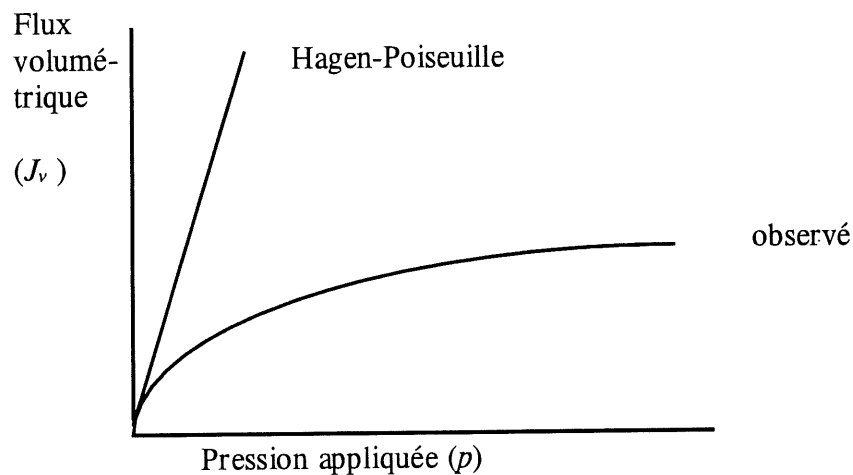


Figure 6. Comparaison entre les flux volumétriques observé et calculé par l'équation de Hagen-Poiseuille pour une solution de polymère.

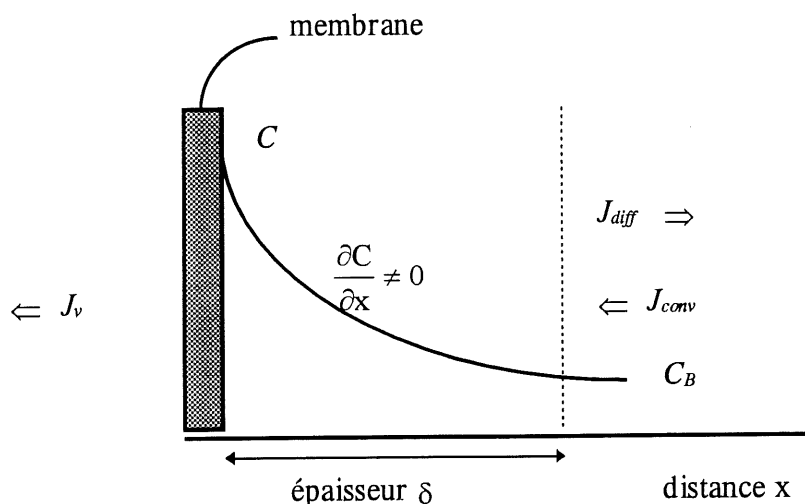


Figure 7. *Distribution de la concentration de soluté (C_B) à l'interphase membrane-solution.*

Une étude récente montre clairement l'importance de la concentration de polarisation même pour des membranes dont les pores ont jusqu'à 1 μm de diamètre (122). L'épaisseur de la couche de polarisation (δ , à ne pas confondre avec le déplacement chimique) peut atteindre 20 μm pour un sol de silice colloïdale dont les particules de 16 nm sont filtrées sur une membrane ayant un seuil de coupure de 10 000 Daltons (10 kD) (120). Des concentrations très élevées de soluté près de la membrane (C_m) ont été mesurées (122). Dans le cas où des colloïdes chargés s'y accumulent, la pression osmotique engendrée peut diminuer de façon substantielle et même annuler l'effet de la pression appliquée (voir équation [II-b], annexe II)

Une agitation vigoureuse du retentat à proximité de la membrane ou un écoulement tangentiel à sa surface permettent de limiter ce phénomène. Malgré cela, il est tout de même possible que la concentration C_m atteigne une concentration de gélification C_G , c'est-

à-dire qu'un gel se forme à la surface de la membrane (voir figure 8). À moins de boucher les pores, la formation de gel est généralement réversible.

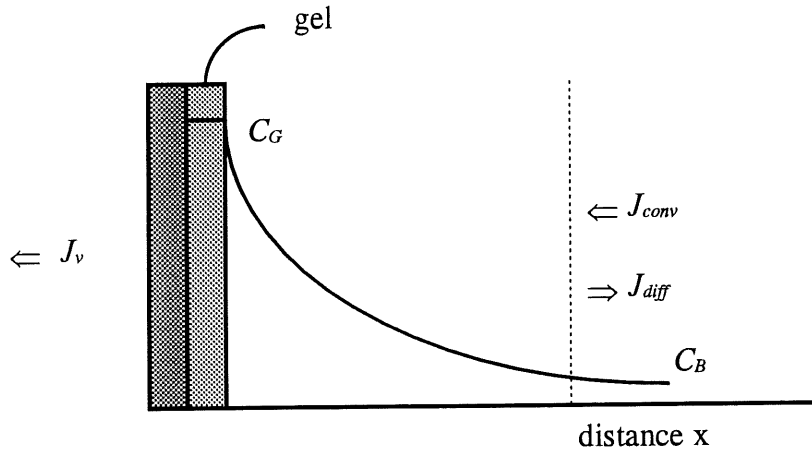


Figure 8. Distribution de concentration d'un soluté dans l'interphase membrane-solution en présence de gel à l'interface.

3.2.1.2. Modèle du transfert de masse (*film theory*) (121)

Le flux J_v peut être calculé par différents modèles. Un de ces modèles, appelé modèle du transfert de masse, permet de prédire le J_v lorsque le processus d'UF est contrôlé par le transfert de masse du soluté, i.e. $J_v \neq f(p)$ (voir figure 6). Par définition, $J_v = \frac{J_{conv}}{C_B}$.

D'autre part, selon la première loi de Fick, $J_{diff} = -D \frac{dC}{dx}$ où D est le coefficient de diffusion mutuel. À l'état stationnaire $J_{conv} = J_{diff}$.

Ainsi,

$$J_v = \frac{-D dC}{C dx} = -D \frac{\int_{C_{rB}}^{C_{rm}} d \ln C}{\int_{\delta}^0 dx} = \frac{D}{\delta} \ln \left[\frac{C_{rm}}{C_{rB}} \right] = k \ln \left[\frac{C_{rm}}{C_{rB}} \right] \quad [3-2]a$$

où k = coefficient de transfert de masse, C_{rm} = concentration de soluté rejeté à la membrane et où C_{rB} = concentration de soluté rejeté.

Selon ce modèle, $J_v = 0$ lorsque $C_{rm} = C_{rB}$. On peut ainsi déterminer la concentration de gélification C_G en traçant J_v versus $\ln C_{rB}$. Par extrapolation, on trouve C_G à $J_v \rightarrow 0$ (121).

Deux autres modèles, appelés modèle de résistance et modèle osmotique, permettent de prédire le flux J_v en fonction cette fois de la pression contrairement au modèle précédant. Le modèle de résistance est couramment utilisé pour décrire l'impact de la concentration de polarisation sur le flux de perméat pour les suspensions colloïdales d'hydroxyde d'Al ou de Si (115-120). Mais la pertinence de ces modèles dans le cadre de ce travail étant secondaire, leur développement est reporté en annexe II.

3.2.2. Effets physico-chimiques impliqués dans l'UF

Le coefficient de rejet observé (σ_o) est le paramètre clef qui transcende la séparation des particules par UF et qui détermine la sélectivité des membranes d'UF. Quatre principaux effets physico-chimiques connus ont un impact sur la perméation des membranes. Ces effets sont décrits ici.

3.2.2.1. Les propriétés de transport (120)

Par définition, le coefficient de rejet est

$$\sigma = \frac{C_{rm}}{C_m} = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad [3-3]a$$

où C_{rm} = concentration de soluté rejeté à la membrane (retentat), C_m = concentration totale de soluté à la membrane et C_p = concentration de soluté non rejeté par la membrane (perméat). σ est le coefficient de rejet vrai, i.e. intrinsèque à la membrane. Il peut être calculé à partir de σ_o donné par l'équation [3-4]

$$\sigma_o = \frac{C_{rB}}{C_B} = \frac{C_B - C_p}{C_B} = 1 - \frac{C_p}{C_B} \quad [3-4]$$

où C_{rB} = concentration de soluté rejeté et C_B = concentration de soluté.

À partir des équations [3-2], [3-3] et [3-4], on trouve que

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_B - C_p} \right). \quad [3-5]$$

et

$$\sigma_o = \frac{\sigma}{(1 - \sigma) \exp(J_v / k) + \sigma} \quad (\text{équation de Colton}) . \quad [3-6]$$

3.2.2.2. La charge du soluté (123,124)

La charge portée par un polyélectrolyte ou un hydrocolloïde engendre aussi un effet sur σ_o . Cet effet peut se rationaliser par un équilibre de Donnan résumé ci-dessous.

Considérant par exemple le système $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{membrane}/ \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{X}(\text{SO}_4)_{n+1/2}$ pour une membrane imperméable à X^{n+} , on peut montrer qu'à l'équilibre le rapport de la concentration de Na^+ de part et d'autre de la membrane est donné par

$$\frac{C_+^I}{C_+^{II}} = \left(1 + \frac{C_X^{II}}{C_+^{II}} \right)^{1/2}$$

où C_i est la normalité de l'espèce i et où I et II réfèrent au compartiment sans et avec polymère, respectivement (voir figure I-1, annexe I).

Le coefficient de rejet observé du cation est donné par

$$\sigma_{o,+} = 1 - \frac{C_+^I}{C_+^{II}}. \quad [3-7]$$

Pour maintenir l'électroneutralité

$$C_+^{II} + C_X^{II} = C_-^{II} \quad \text{et} \quad C_+^I = C_-^I \quad (\text{puisque } C_X^I = 0).$$

En négligeant les coefficients d'activité;

$$C_{\pm}^{II} = (C_-^{II} C_+^{II})^{1/2} = [(C_+^{II} + C_X^{II}) C_+^{II}]^{1/2} \quad [3-8]$$

$$C_{\pm}^I = (C_{-}^I C_{+}^I)^{1/2} = C_{+}^I . \quad [3-9]$$

En utilisant les équations [3-2] et [3-3] adaptées aux ions et pour des pores suffisamment gros par rapport aux ions;

$$J_{v, \pm} = \frac{J_{diff, \pm}}{C_{\pm}^{II}} \quad [3-2]b$$

et

$$J_{diff, \pm} = -D_{\pm} \frac{dC_{\pm}}{dx} = D_{\pm} \frac{(C_{\pm}^{II} - C_{\pm}^I)}{\Delta x} \quad [3-3]b$$

ainsi que les équations [3-8] et [3-9] dans [3-7], on trouve que:

$$\sigma_{o, +} = 1 - \left\{ \frac{D_{\pm} / \Delta x}{(D_{\pm} / \Delta x) + J_v} \right\} \left(1 + \frac{C_x^{II}}{C_{+}^{II}} \right)^{1/2} . \quad [3-10]$$

3.2.2.3. La charge de surface (125)

Selon les types de membrane, la charge intrinsèque ou adsorbée à l'interface solide-liquide sera plus ou moins importante. La charge à la surface entraîne une structuration de l'eau adsorbée (voir annexe IV). Lorsque deux surfaces sont près l'une de l'autre, comme c'est le cas dans les petits pores ($< 10\text{\AA}$), le diamètre effectif des pores peut être diminué par la présence d'eau d'hydratation. Puisque les ions ont un effet destructurant sur l'eau à l'intérieur des pores, une augmentation de leur concentration diminue σ_o . Cet effet est d'autant plus marqué que la densité de charge des ions augmente. Starov et Churaev (125)

ont proposé une théorie basée sur le potentiel d'interaction (Φ) entre la membrane et la solution pour décrire ce phénomène. La concentration d'ions dans les pores est donnée par une distribution de Boltzmann $C_p = C_B \exp(\Phi/k_B T)$. Ainsi,

$$\sigma_o = 1 - \frac{C_B \exp(\Phi / k_B T)}{C_B} . \quad [3-11]$$

Le potentiel Φ est une somme d'au moins trois potentiels; un potentiel structural (Φ_{str}), un potentiel d'image (Φ_{im}) et un potentiel dû aux forces dispersives (Φ_{VDW}). Les potentiels sont décrits en annexe IV et leur expression mathématique est laissée en annexe III.

3.2.2.4. La déformation des polymères (126-128).

Le taux de cisaillement à l'embouchure des pores peut déformer certains types de polymères et favoriser leur perméation. Cet effet expliquerait la diminution de σ_o des polymères lors de l'augmentation de la pression appliquée. Il est toutefois considéré négligeable pour des colloïdes de nature inorganique (115-117) et pour cette raison les détails de cet effet ne seront pas approfondis ici.

3.2.2. La compression osmotique

Tout comme l'UF, la méthode de compression osmotique est une méthode simple de caractérisation physique des fluides denses. Cette méthode donne cependant accès à des informations beaucoup plus fondamentales que celles obtenues par UF; des informations comparables à celles obtenues par la compression isotherme d'un gaz. On peut d'ailleurs faire

un parallèle intéressant entre la compression isotherme d'un gaz constitué d'un seul type d'atome ou de molécule et la compression isotherme d'un sol colloïdal constitué d'un seul type de particules. L'équation d'état d'un gaz est donnée par (129):

$$Z = \frac{P}{\rho k_B T} = 1 + \sum_{n \geq 2} B_n(T) \rho^{n-1} \quad [3-12]$$

où $B_n(T)$ est le coefficient du viriel, lequel dépend des forces d'interaction entre n particules. L'équation [3-12] est valide pour toute température T lorsque $T > T_c$ où T_c est la température critique. Lorsque $T < T_c$, l'équation [3-12] est valide jusqu'à ce qu'il y ait transition de phase.

La théorie des solutions de McMillan-Mayer (130) permet de décrire l'état d'un système colloïdal soumis à une pression osmotique par une équation d'état similaire. Pour un système bicompartimenté séparé par une membrane perméable au solvant (ou à la solution) mais imperméable au soluté, lequel est confiné dans un des deux compartiments (voir figure I-1, annexe I), cette équation d'état est donnée par:

$$Z = \frac{\Pi}{\rho_2 k_B T} = 1 + \sum_{n \geq 2} B_n^*(z_\tau, T) \rho_2^{n-1} \quad [3-13]$$

Les indices τ et 2 dans l'équation [3-13] réfèrent au solvant (ou la solution) et au soluté respectivement. Les coefficients du viriel dépendent du potentiel chimique de(s) τ espèce(s) diffusante(s) (z_τ) et de T . Tout comme pour l'équation [3-12], l'équation [3-13] demeure valide jusqu'à ce qu'il y ait transition de phase. Physiquement, le premier terme de l'équation [3-13] représente la tendance relative par rapport à $k_B T$ qu'auront n particules confinées dans un compartiment à se diluer. Le deuxième terme représente la contribution des interactions spécifiques qui peuvent augmenter ou diminuer cette tendance à la dilution des particules.

L'expansion de Taylor de l'équation [3-13] donne:

$$\frac{\Pi}{\rho_2 k_B T} = 1 + \left(\frac{\partial(\Pi / \rho_2 k_B T)}{\partial \rho_2} \right)_{z_\tau, T, \rho_2=0} \rho_2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2(\Pi / \rho_2 k_B T)}{\partial \rho_2^2} \right)_{z_\tau, T, \rho_2=0} \rho_2^2 + \dots \quad [3-14]$$

Par comparaison des équations [3-13] et [3-14], on trouve

$$B_n^*(z_\tau, T) = \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{\partial^{n-1}(\Pi / \rho_2 k_B T)}{\partial \rho_2^{n-1}} \right)_{z_\tau, T, \rho_2=0} \quad \text{pour } n \geq 2 \quad [3-15]$$

Le deuxième coefficient du viriel, $B_2^*(z_\tau, T)$, rend compte de l'interaction entre deux particules 1 et 2. Cette interaction dépend du potentiel $\omega_{1,2}(\vec{r}, z_\tau, T)$ en tout point dans l'espace \vec{r} entre ces deux particules. Considérant une particule (2) par rapport à une particule origine (1),

$$B_2^*(z_\tau, T) = \frac{-1}{2} \int_0^\infty (\exp[-\omega_{1,2}(\vec{r}, z_\tau, T) / k_B T] - 1) d\vec{r} \quad [3-16]$$

Le terme exponentiel dans l'équation [3-16] est une fonction de distribution radiale ($g(r)$), c'est-à-dire un facteur décrivant la déviation de la densité locale autour de la particule origine par rapport à la densité moyenne loin de la particule. Ainsi, dans la limite où seules deux particules de soluté interagissent entre elles ($\rho \rightarrow 0$):

$$B_2^*(z_\tau, T) = \frac{-1}{2} \int_0^\infty (g_{1,2}(\vec{r}, z_\tau, T) - 1) d\vec{r}$$

où (à z_τ et T constants), $g_{1,2}(\vec{r}, z_\tau, T) = g(\vec{r}) = \exp(-\omega_{1,2}(\vec{r}) / k_B T)$

Lorsque les deux particules hydrophobes portent des charges et sont en contact avec un électrolyte, le potentiel d'interaction $\omega_{12}(r)$ dans l'équation [3-16] devient la résultante des potentiels attractifs ($\omega^{att}(r)$) ainsi que des potentiels répulsifs ($\omega^{rep}(r)$). Une description de chacun de ces potentiels est donnée en annexe IV.

En connaissant parfaitement les caractéristiques d'un système, il est donc possible de calculer B_2^* par le biais des $\omega^{att}(r)$ et $\omega^{rep}(r)$. Mais généralement, ces caractéristiques sont inconnues pour les systèmes d'intérêt.

Par contre, $\omega_{12}(r)$ peut être mesuré expérimentalement, notamment grâce à la machine de force développée par Israelachvili (131). Cet appareil permet de mesurer $\omega_{12}(r)$ sur tout le domaine d'énergie pour deux plaques de mica (132) ou d'autres matériaux (133,134) avec une précision de $\pm 0,3\text{\AA}$ (135,136). Toutefois, l'utilisation de la machine de force est délicate et les résultats doivent être analysés méticuleusement. De plus, l'interaction entre deux plaques n'est pas représentative d'un système réel constitué de colloïdes.

L'énergie $\omega_{1,2}(r)$ peut aussi être calculée par la méthode de compression osmotique (137-140). La compression osmotique, par sa nature, ne donne cependant accès qu'à des points expérimentaux du domaine répulsif de $\omega(r)$.

À partir des relations $\rho = N/V_T$ et $\phi = V_p/V_T$ où V_T est le volume total et V_p le volume des particules, on trouve que $\rho = \rho_p \phi$. La densité des particules (ρ_p) est donnée par $n/(n\text{-volume d'une particule})$. En remplaçant ρ par $\rho_p \phi$, l'équation [3-16] devient:

$$\frac{\Pi}{\rho_p \phi k_B T} = 1 + \left(\frac{\partial(\Pi / \rho_p \phi k_B T)}{\partial \phi} \right)_{\phi=0} \phi + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2(\Pi / \rho_p \phi k_B T)}{\partial \phi^2} \right)_{\phi=0} \phi^2 + \dots \quad [3-18]$$

Lorsque $\phi \rightarrow 0$, l'équation [3-18] peut être approximée par:

$$\frac{\Pi}{\rho_p \phi k_B T} \approx 1 \quad [3-19]$$

Puisque $\rho_p = \frac{n}{\frac{4\pi}{3}a^3}$, on peut à cette condition, déterminer a , le rayon des particules.

La portion attractive dans un graphe de $\Pi/\rho_p k_B T = f(\phi)$ apparaît tronquée et est remplacée par un plateau reflétant une transition de phase à une pression osmotique critique comme pour la compression isotherme d'un gaz, alors que la machine de force donne accès à des mesures expérimentales de la portion répulsive et attractive de $\omega(r)$. On peut donc dire que la compression s'apparente à une machine de force « colloïdale » qui permet d'obtenir des points expérimentaux seulement dans la portion répulsive du domaine d'énergie.

La compression d'un sol sera répulsive si $\omega^{rep}(r) > \omega^{att}(r) \forall r$ et elle sera attractive si $\omega^{rep}(r) < \omega^{att}(r) \forall r$ par analogie à la compression d'un gaz lorsque $T > T_c$ et $T < T_c$, respectivement. Cette analogie a tout de même ses limites car la transition de phase attractive d'un sol donne lieu à une agrégation irréversible alors que la transition de phase d'un gaz donne lieu à une condensation réversible.

En résumé, la mesure de la fraction volumique (ϕ) d'un sol soumis à une pression osmotique (Π) connue permet théoriquement de déterminer les coefficients du viriel grâce à l'équation [3-18], et par conséquent, $\omega(r)$ et $g(r)$. Mais cette approche expérimentale connaît un succès limité en raison de l'importante imprécision des termes polynominaux d'ordre supérieur à 3 ou 4 et de la complexité des termes $\omega(r)$ lorsque plus de deux particules sont impliquées.

Plusieurs équations d'états pour les fluides denses ont été formulées à partir de considérations phénoménologiques afin de décrire les interactions répulsives des fluides réels. Ces équations, tout à fait générales, permettent de prédire le facteur de compressibilité (Z).

Parmi d'autres (141,142), Carnahan et Starling (143) ont proposé:

$$Z = \frac{(1 + y + y^2 - y^3)}{(1 - y^3)} \quad [3-20]$$

où $y = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \cdot \frac{V_o}{V_T}$. V_o représente le volume minimum d'empilement des particules et varie selon que l'empilement minimal est de type cubique face centrée, cubique centré, etc. Toutefois, l'équation [2-20] ne demeure valide que jusqu'à $V/V_o=1.5$ et ne diverge pas pour $V/V_o \rightarrow 1$ comme on s'y attendrait.

Peu de temps après, Hall (144) a publié une équation plus complexe mais valide jusqu'à $V/V_o=1$:

$$Z = \frac{1 + y + y^2 - 0,67825y^3 - y^4 - 0,5y^5 - 1,7y^6}{1 - 3y + 3y^2 - 1,04305y^3} \quad [3-21]$$

Pour un système colloïdal répulsif constitué de particules sphériques, rigides et monodisperses, on peut remplacer y par ϕ dans les équations [3-20] et [3-21] (145). On doit toutefois ajouter au volume des particules le volume de la couche d'ions situés à leur surface afin de décrire adéquatement un tel système lorsque ces particules sont chargées. Les équations [3-20] et [3-21] offrent un modèle comparatif aux données expérimentales obtenues par l'équation [3-18].

CHAPITRE 4

MATÉRIEL ET MÉTHODES

4.1. Matériel

4.1.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés lors de cette étude sont tous de qualité analytique sauf le silicate de sodium qui provient de la compagnie Silicate National et l'aluminate de sodium qui provient de la compagnie Les Produits chimiques Handy. Seule l'eau distillée-désionisée d'une résistivité de 18 M Ω cm a été utilisée. La verrerie a été lavée à l'acide sulfochromique concentré ou à l'acide chlorhydrique 5 % puis soigneusement rincée avec de l'eau désionisée.

4.1.2. Appareillage

4.1.2.1. Diffractomètre à rayons X

Le courant et la tension du tube à rayons-X de l'appareil à DRX de marque Rigaku modèle Geiger Flex ont été ajustés à 30mA et 40kV, respectivement. La vitesse d'acquisition de l'appareil a été ajustée à 1 degré/minute. Un filtre de Ni a été utilisé pour sélectionner la bande K_{α} du rayonnement X d'une anticathode de Cu ($\lambda = 1,540598\text{\AA}$). Les acquisitions ont été faites entre les angles 2θ de 10° et 70° .

4.1.2.2. Spectromètre à infrarouge

Un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque Bomem modèle Michelson 100 ayant une résolution de 2 cm^{-1} a été ajusté de façon à faire un balayage de nombre d'ondes allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Le nombre d'acquisitions pour chaque échantillon a été établi à 15. Les échantillons ont été mélangés à du KBr afin d'en faire des pastilles.

4.1.2.3. Spectromètre à résonance magnétique nucléaire

Les analyses de RMN de ^{27}Al ont été faites au centre régional de RMN à l'université de Montréal sur un appareil de marque Bruker fonctionnant à une fréquence de 400 MHz. Les échantillons ont été analysés dans un tube de type coaxial dont la partie interne contenait du D_2O . Une solution d' AlCl_3 0,100 M a été utilisée comme référence. Les échantillons ayant une concentration de 0,1 M Al ont fait l'objet de 32 acquisitions espacées d'un temps de relaxation de 1 seconde. Les données expérimentales ont ensuite été traitées par une transformée de Fourier afin d'en tirer les pics de résonance, lesquels ont été intégrés entre 65 et 59 ppm et entre 4 et -4 ppm.

4.1.2.4. Titreur automatisé

Le titreur automatisé de marque Metrohm modèle 672 et une pompe Dosimat 665 ont été utilisés afin d'injecter le titrant à différents débits spécifiques. Le pH en fonction du volume de titrant ajouté a automatiquement été enregistré grâce à une électrode combinée de marque Schött Geräte.

4.1.2.5. Analyse élémentaire

La concentration des éléments Al, Si et S a été déterminée par la spectrométrie ICP (inductively Couple Plasma) en utilisant un appareil ARL modèle 3560B. Les courbes d'étalonnage ont été établies pour chaque élément dans des intervalles de concentrations appropriés. Chaque mesure a été effectuée huit fois consécutives. Les déviations maximales sont généralement inférieures à 5 % et la déviation standard est de l'ordre de 2 %.

4.1.2.6. Turbidimètre

La turbidité a été mesurée par un turbidimètre ESD modèle 800. La turbidité est une mesure de la diminution relative d'intensité produite par une épaisseur d'unité. Elle est directement proportionnelle au rapport de Rayleigh. Elle est exprimée en Unités de Turbidité Néphélométrique (UTN). L'appareil a été étalonné avec un standard de 10 UTN provenant du fabricant et avec de l'eau désionisée filtrée à trois reprises par une membrane 0,22µm (0 UTN). Les échantillons ont vigoureusement été mélangés avant chaque mesure de turbidité afin d'assurer leur homogénéité.

4.1.2.7. Ultrafiltration

L'UF a été effectuée grâce à des cellules Amicon série 8050 ayant une capacité maximale de 50 cm³ et une surface filtrante de 13,4 cm². L'UF a été faite sous une pression d'azote appliquée de 1 atm et une vitesse d'agitation d'environ 60 rpm. Les membranes utilisées sont commercialisées par Amicon sous le nom XM 300, YM 100, YM 30, YM 10 et YM 1. Les lettres représentent le type de membrane et les nombres indiquent leur seuil de coupure (*1000

Daltons). Les membranes ont été conditionnées selon la prescription du fabricant. Elles ont ensuite été installées dans les cellules d'UF, lesquelles ont été préalablement lavées avec HCl 0,5 N, rincées avec H₂O, puis soigneusement séchées afin d'éliminer toute trace d'eau.

4.2. Méthodes

4.2.1. Synthèse des alumino-silicates

Des alumino-silicates (AS) à différents $r_{\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})}$ et à deux $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{AlO}_2)}$ ont été préparés afin de déterminer les domaines où les systèmes se présentent sous la forme d'une suspension colloïdale stable. Le pourcentage en SiO₂ des silicates et en AlO₂ des aluminates des solutions utilisées pour la synthèse, ainsi que le $r_{\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})}$ des AS synthétisés sont regroupés aux tableaux 8 et 9. Le $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{AlO}_2)}$ des aluminates et silicates a été ajusté à 0,31 et 1,25 selon le cas avec du NaOH solide. La solution la moins concentrée a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la plus concentrée sous vive agitation. Le pourcentage en SiO₂ + AlO₂ des AS a été établi à 10-12%. Il est important de noter que les $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{AlO}_2)}$ rapportés tout au long du texte expriment l'excès en Na₂O. Pour des raisons de commodité, le $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{AlO}_2)}$ exprime le degré de basicité des AS alcalins alors que le $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ exprime le degré de basicité des PASS, PAC et dérivés. Le $r_{\text{Si}/(\text{Si} + \text{Al})}$ exprime quant à lui la proportion de silicate dans les AS alcalins alors que le $r_{\text{Si}/\text{Al}}$ exprime la proportion de silicate dans les PASS, PAC et dérivés.

4.2.2. Synthèses des PASS, PAC et dérivés

Un PAC 0,1 M Al et $r_{\text{OH}/\text{Al}}=2,4$ a été synthétisé selon une méthode standard publiée par Akitt et Farthing (14). Le PAC standard (PAC STD) sera comparé à ce que d'autres chercheurs ont

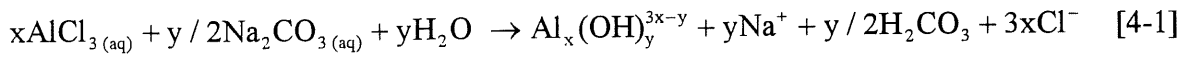
obtenu dans les mêmes conditions afin de valider la méthodologie. La méthode de synthèse du PAC STD consiste à injecter lentement ($\sim 1,5$ ml/min) la quantité nécessaire d'une solution de Na_2CO_3 0,20 M à une solution de AlCl_3 0,25 M agitée sous reflux à 90°C pour obtenir un $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ de 2,4. Cette réaction est donnée par l'équation [4-1]. La solution de PAC STD est ensuite rapidement refroidie dans un bain de glace. La solution a été analysée par RMN et les solides précipités à partir de cette solution ont été analysés par IR et DRX selon les protocoles décrits aux sections 4.1.2 et 4.2.6.

Tableau 8. *Pourcentages en AlO_2 et SiO_2 des solutions utilisées pour la synthèse d'AS à différents $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ et à un $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)} = 0,31$.*

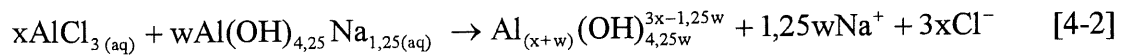
$r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ des AS	% AlO_2 de l'aluminate	% SiO_2 du silicate
0,985	2,3	13
0,980	2,3	13
0,975	2,3	13
0,970	2,3	13
0,965	2,3	13
0,960	2,3	13
0,955	2,3	13
0,150	15	8,0
0,100	15	4,7
0,075	15	3,4
0,050	15	2,2
0,040	15	1,8
0,035	15	1,6
0,030	15	1,3

Tableau 9. Pourcentages en AlO_2 et SiO_2 des solutions utilisées pour la synthèse d'AS à différents $r_{Si/(Si+Al)}$ et à un $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}=1,25$.

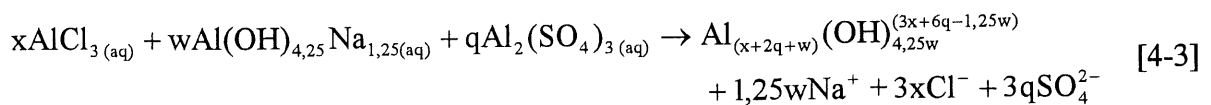
$r_{Si/(Si+Al)}$ des AS	% AlO_2 de l'aluminate	% SiO_2 du silicate
0,985	2,3	12
0,980	2,3	12
0,975	2,3	12
0,970	2,3	12
0,965	2,3	12
0,960	2,3	12
0,950	2,3	13
0,940	2,3	15
0,930	2,3	15
0,920	2,3	17
0,910	2,3	17
0,900	2,3	17
0,895	4,0	15
0,890	4,1	15
0,880	3,6	17
0,870	4,3	15
0,860	5,0	15
0,850	3,8	15
0,200	15	8,0
0,185	15	8,0
0,175	15	8,0
0,150	15	8,0
0,130	15	6,5
0,125	15	6,1
0,120	15	5,8
0,115	15	5,5
0,100	15	4,7
0,075	15	3,5
0,050	15	2,2



Le PAC STD sera aussi comparé à un PAC ayant les mêmes caractéristiques mais synthétisé différemment (voir équation [4-2]). Une solution d'aluminate de sodium $\sim 16\% \text{Al}_2\text{O}_3$ et $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3}=1,25$ a lentement ($\sim 1,5$ ml/min) été ajoutée à une solution d' AlCl_3 $8,3\% \text{Al}_2\text{O}_3$ agitée par un moulin colloïdal à un taux de cisaillement de (1000 à 3000 s^{-1}). Un tel taux de cisaillement est nécessaire pour maintenir homogènes les conditions locales de pH et prévenir ainsi la formation d'un gel difficilement resolubilisé par la suite. En agitant ainsi, l'homogénéité de l'environnement acide lors de l'ajout de l'aluminate est préservé et les particules formées ont une taille qui permet leur resolubilisation rapide. La température lors de l'ajout a été maintenue constante à $\sim 10 \pm 3^\circ\text{C}$. Après la synthèse, le PAC a été chauffé trente minutes à $60 \pm 5^\circ\text{C}$ afin de dissoudre les hydroxydes d'Al formés. Le PAC a reposé au moins quarante-huit heures avant d'être analysé par les différentes méthodes de caractérisation. Cette méthode de synthèse est calquée sur la méthode de synthèse du PAS (80) et PASS (146).

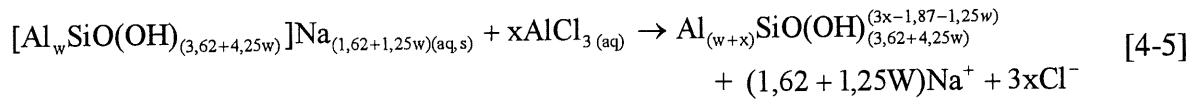
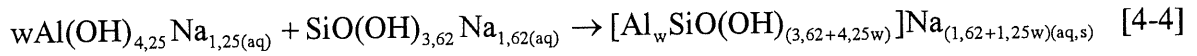


Des PAC contenant SO_4 à différents $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ ont été synthétisés de la même façon. Cette fois, l'aluminate a été ajouté à une solution constituée en différentes proportions d' AlCl_3 et d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $8,3\% \text{Al}_2\text{O}_3$ selon l'équation chimique [4-3].

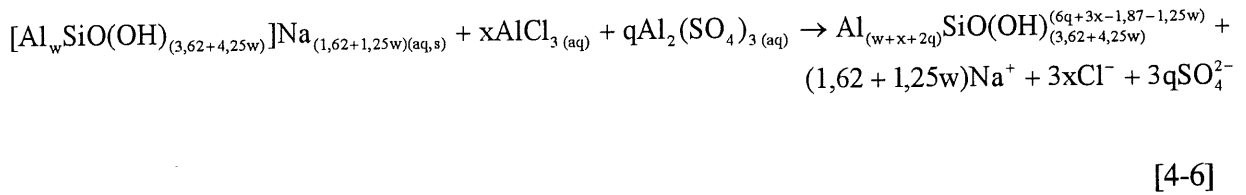


La synthèse des PAC contenant SiO_2 à différents $r_{\text{Si}/\text{Al}}$ a été effectuée en deux étapes. La première étape consiste à ajouter lentement ($\sim 1,5\text{ml/min}$) sous vive agitation un silicate de

sodium 4-8 % SiO_2 et $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2}=0,31$ à un aluminat de sodium ~ 16 % Al_2O_3 et $r_{\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3}=0,125$. À la deuxième étape, l'alumino-silicate fraîchement formé a été ajouté à une solution d' AlCl_3 8,3 % Al_2O_3 selon la méthode décrite plus haut. La première et la deuxième étape sont données par les équations chimiques générales [4-4] et [4-5], respectivement.



La synthèse des PAC ayant un $r_{\text{Si}/\text{Al}}=0,04$ et différents $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ a aussi été effectuée en deux étapes. La première étape est la même que précédemment (voir équation [4-4]) et la deuxième étape est donnée par l'équation [4-6]



Il est important de mentionner que les produits des équations [4-1] à [4-6] ne reflètent que la stoechiométrie et ne représentent absolument pas la spéciation des espèces formées. Les PAC formés selon les équations [4-3], [4-5] et [4-6] et caractérisés dans ce travail sont regroupés au tableau 10. Ils seront désignés dans le texte comme les dérivés du PAC et chacun sera identifié par le rapport molaire des éléments qui le caractérisent. Par exemple, un PAC contenant SiO_2 à un $r_{\text{Si}/\text{Al}}$ 0,08 sera identifié PACSi 0,08. Un PAC contenant SiO_2 à un $r_{\text{Si}/\text{Al}}=0,04$ et SO_4 à un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}=0,10$ sera identifié PACSiSO₄ 0,10.

Tableau 10. *Caractéristiques chimiques des PASS, PAC et dérivés*^a

nom dans le texte	$r_{\text{Si/Al}}$	$r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$	% Al_2O_3 ^d
PAC	--	--	9,24
PACSi 0,02	0,02 (0,019) ^c	--	8,94
PACSi 0,04	0,04 (0,038)	--	10,0
PACSi 0,08	0,08 (0,079)	--	9,21
PACSi 0,10	0,10 (0,101)	--	9,14
PACSO ₄ 0,025	--	0,025 (0,025)	9,16
PACSO ₄ 0,05	--	0,05 (0,455)	9,12
PACSO ₄ 0,10	--	0,10 (0,092)	9,09
PACSO ₄ 0,15 ^b	--	0,15 (0,145)	10,1
PACSO ₄ 0,30	--	0,30 (0,291)	8,94
PAS	--	0,94 (0,914)	9,42
PACSiSO ₄ 0,025	0,04 (0,041)	0,025 (0,026)	9,37
PACSiSO ₄ 0,05	0,04 (0,039)	0,05 (0,055)	8,99
PACSiSO ₄ 0,10	0,04 (0,038)	0,10 (0,103)	9,18
PASS	0,04 (0,040)	0,94 (0,945)	9,77

(a) le $r_{\text{OH/Al}}$ des produits a été établi à 1,50. Le $r_{\text{OH/Al}}$ déterminé expérimentalement pour chacun d'eux est donné au chapitre 5.

(b) PAC industriel commercialisé sous le nom d'Aluminex par la compagnie Nalco

(c) les valeurs entre parenthèses ont été déterminées par ICP (voir section 4.1.2.5).

(d) valeurs déterminées par ICP

4.2.3. Titrage

Deux cents ml de solution 0,010 M Al préparés à partir de solutions mères concentrées de AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et d'eau désionisée ont été titrés à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ sous forte agitation par du NaOH 1,000 N. Une plaque de plastique a été introduite dans la cellule de titrage afin d'éviter la formation de vortex et de favoriser une dispersion instantanée du NaOH.

La burette a ensuite été plongée dans la solution à titrer et le débit ajusté à 0,03 ml/min. Le pH a été enregistré automatiquement au cours du titrage. Une attention particulière a été portée au temps de réponse et à la pente dpH/dmV obtenus lors de l'étalonnage préalable à chaque titrage. Les titrages ont été repris à au moins deux reprises pour en vérifier la reproductibilité. Des titrages effectués sous azote n'ont révélé aucune différence par rapport à ceux effectués à l'air libre. Le titrage des PASS, PAC et dérivés, des perméats de PASS obtenus par UF sur des membranes XM 300, YM 100, YM 30, YM 10, YM 1, et des surnageants à l'équilibre de PASS dilués à 2,0, 1,5, 1,0, 0,7 M Al, ont été titrés de la même façon. Toutes les courbes de titrage ont été corrigées pour tenir compte du volume de NaOH nécessaire à l'augmentation du pH de l'eau ainsi que de la concentration de NaOH présente en solution à chaque pH. En superposant ces courbes de titrage à celles de $AlCl_3$ ou $Al_2(SO_4)_3$ selon le cas, il est possible de mesurer le $r_{OH/Al}$ initial des produits titrés. Cette méthode originale est développée au chapitre 5. Pour mettre en évidence la cinétique de formation des espèces solubles, les PAC et dérivés ont été titrés à deux débits de titrant; 0,01 ml/min et 0,05 ml/min.

4.2.4. Dilution des PASS et ajout de sels au PASS

Des échantillons de PASS ont été dilués à 2,0, 1,5, 1,0, 0,7 et 0,5 M Al avec de l'eau désionisée de $pH \approx 3,5$ (HCl) injectée à un débit d'environ 1,5 ml/min sous forte agitation. Les sels NaF, NaCl, NaI et NaH_2PO_4 ont été individuellement dissous dans les PASS non dilué et dilué 0,7 M Al à un rapport molaire $X/Al=0,1$ où $X=F, Cl, I, PO_4$. L'évolution de ces échantillons en fonction du temps a ensuite été suivie par turbidimétrie.

4.2.5. Ultrafiltration

Les méthodes conventionnelles d'UF sont schématisées aux figures 9 et 10.

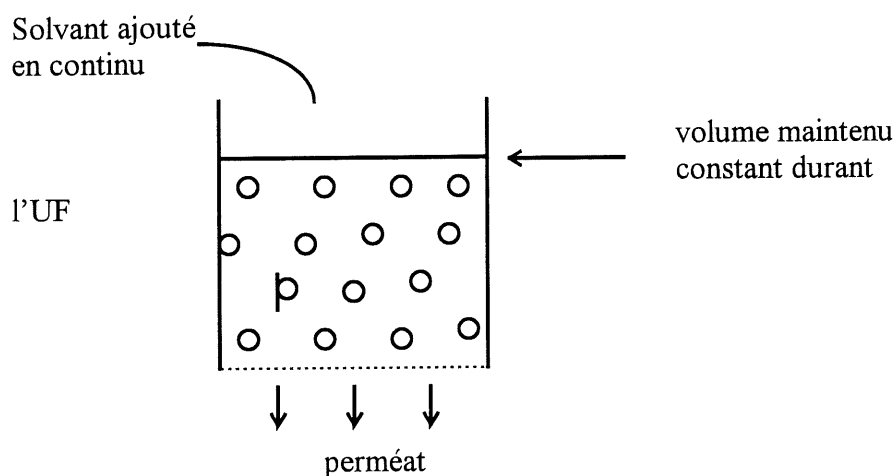


Figure 9. *UF en continu.*

Comme on peut le voir, ces méthodes impliquent la dilution des échantillons lors de l'UF. Pour des raisons invoquées au chapitre 3 (section 3.2.1), les expériences d'UF ont dû être effectuées "à sec" (voir figure 11). Cette méthode inusitée d'UF peut avoir une influence considérable sur les résultats. Diverses expériences d'UF à sec ont été accomplies afin d'identifier des effets physico-chimiques qui pourraient avoir un impact sur la caractérisation physique de suspensions concentrées d'hydroxyde d'Al et affecter l'interprétation des résultats d'UF. Ces expériences sont décrites plus bas.

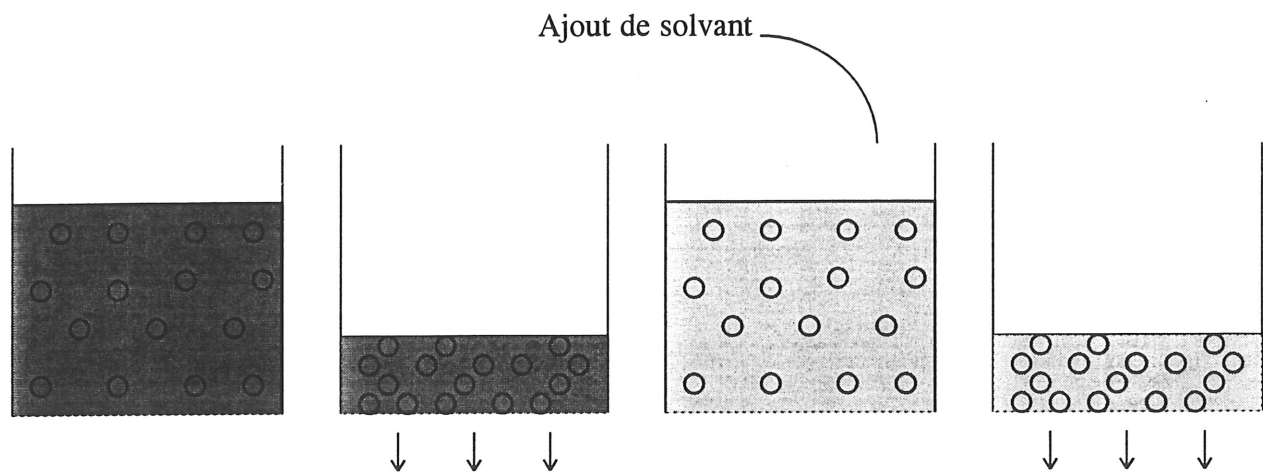


Figure 10. *UF en discontinu (diafiltration); plusieurs cycles.*

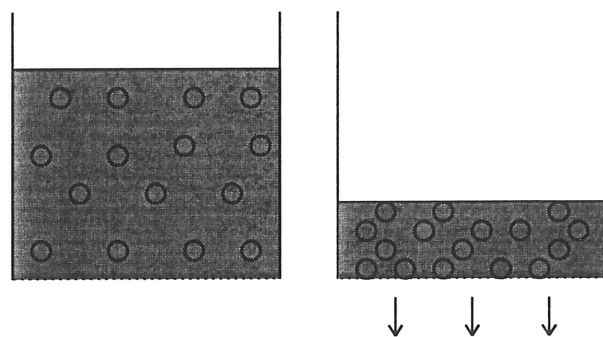


Figure 11. *Méthode d'UF «à sec» ; un seul cycle.*

Afin de vérifier la capacité absorbante des membranes d'UF pour l'ion Al^{3+} , le retentat d'une solution d'alun 2,0 M Al a été recueilli après l'UF à sec sur des membranes XM 300, YM 100, YM 30 et YM 10. L'Al(III) retenu par les membranes a été lavé et dissout avec du HNO_3 0,5 N puis analysé ultérieurement par ICP. La même série d'UF a aussi été faite avec une solution d'alun 0,02 M Al pour comparaison.

Deux méthodes d'UF à sec ont été testées afin de quantifier l'effet du fractionnement des particules colloïdales sur la distribution de masse de l'Al. Dans une première série d'expériences, le même échantillon de PASS a été filtré successivement sur des membranes de sélectivité croissante. Dans une deuxième série, un nouvel échantillon de PASS a été utilisé pour chaque membrane. Chaque série a été répétée quatre et six fois respectivement, pour en vérifier la reproductibilité. L'Al retenu sur les membranes a été récupéré tel que décrit plus haut pour analyse par ICP.

À la suite de ces expériences, et pour des raisons qui seront expliquées au chapitre 5, la méthode d'UF choisie pour la caractérisation des PASS, PAC et dérivés consiste en l'UF à sec d'un même échantillon sur des membranes XM 300, YM 100, YM 30, YM 10, YM 1 dans un ordre croissant de sélectivité. L'UF de ces produits a été accomplie moins de 2 semaines après leur synthèse. Les retentats des cinq membranes ont été lavés successivement et plusieurs fois avec HNO_3 0,5 N, H_2O et NaOH 0,1 N afin d'en permettre l'analyse de Al, Si et S par ICP et le perméat de la membrane YM 1 a été dilué dans du HNO_3 0,5 N.

La stabilité des perméats du PASS filtré sur des membranes Millipore d'acétate de cellulose 0,45 μm , 0,22 μm ainsi que sur des membranes d'UF XM 300 et YM 10 a été étudiée en fonction du temps par turbidimétrie. Par ailleurs, les perméats du PASS filtré sur les membranes XM 300, YM 100, YM 30, YM 10 et YM 1 ont été titrés pour en déterminer le $r_{\text{OH/Al}}$ selon la méthode décrite à la section 4.2.3.

Les échantillons de PASS dilués à 2,0, 1,5, 1,0 et 0,5 M Al ont été filtrés à sec sur une membrane YM 10 afin de déterminer la distribution de Al, Si et S en fonction du temps avant, pendant et après leur précipitation. Les éléments Al, Si et S ont été récupérés et analysés selon la méthode décrite précédemment. La masse filtrée de ces échantillons était de 5g alors que dans tous les autres cas c'est au moins 20g des PASS, PAC et dérivés et alun en solution qui ont été filtrés à sec. Différentes études de la distribution de l'Al en fonction de la masse filtrée n'ont révélé aucun effet de la première sur la dernière. Les bilans de masse des expériences d'UF sont généralement de $100 \pm 3\%$ pour chaque élément.

4.2.6 Compression osmotique

Des solutions de poly-éthylène-glycol (PEG) ($\langle MM \rangle = 35$ kD) 1,0, 2,5, 5, 10, 12,5, 15% ont été préparées puis leur pH ajusté à 3,5 ou à 13,5 avec HCl ou NaOH concentré selon qu'elles soient utilisées pour la compression de systèmes acides (PASS, PAC et dérivées) ou d'AS alcalins, respectivement. La pression osmotique de ce PEG en fonction de la concentration en % a été préalablement étalonnée par l'équipe de recherche du Pr. J. Persello (communication personnelle) en utilisant différentes méthodes d'osmométrie. Les caractéristiques chimiques des systèmes alcalins soumis à la compression osmotique sont donnés au tableau 11. Par simplification, les AS sont nommés dans le texte par leur $r_{Si/(Si+Al)}$ initial. Par exemple, l'AS 0,04 est celui dont le $r_{Si/(Si+Al)}$ initial est 0,04 et dont le $r_{Na_2O/(SiO_2+Al_2O_3)}$ initial est 0,31. Les systèmes acides soumis à la compression sont les PAC, PACSi 0,04, PACSO₄ 0,05, PACSiSO₄ 0,05 et PASS.

Pour chacun de ces systèmes, six tubes à dialyse ayant un seuil de coupure de 10-12 kD ont été conditionnés selon les spécifications du fabricant Spectra-por. Après un léger séchage visant à enlever le surplus d'eau, un noeud à une extrémité a été fait en prenant soin de ne pas

Tableau 11. *Caractéristiques des AS soumis à la compression osmotique.*

Nom dans le texte	$r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$	$r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)}$	% solide
AS 0,04	0,04	0,31	28,6
AS 0,12	0,12	1,25	44,4
AS 0,91	0,91	1,25	26,8
AS 0,98	0,98	0,31	18,1

endommager la membrane. Environ 4g pesés précisément ($\pm 0,001$ g) d'un des systèmes ont été introduits dans chacun des six tubes à dialyse lesquels ont été scellés par un noeud à l'autre extrémité comme pour le premier. Chacun des tubes a ensuite été plongé dans environ 35g pesés précisément de chacune des solutions de PEG de pH approprié. Les systèmes acides et alcalins restants ont été préparés de la même façon et laissés immergés ainsi plus de trois semaines. Le retentat a été récupéré, pesé puis séché pendant plus de quarante-huit heures à 110°C afin d'en faire un extrait à sec. Les concentrations en Al et Si des solutions de PEG 12,5% après compression ont été déterminées par ICP pour les systèmes alcalins. Les retentats correspondants ont été soumis à une fusion au tétraborate de lithium puis dilués à chaud dans du HCl 5% pour fin d'analyse élémentaire par ICP.

4.2.7. Préparation des échantillons pour analyse par RMN, IR et DRX

Le PAC concentré et dilué à 1,5, 1,0, 0,5, 0,1 et 0,01 M Al ainsi que le PASS non dilué ont été analysés par RMN de ^{27}Al . Les conditions d'analyse RMN sont données à la section 4.1.2.3. Les dérivés du PAC ont été dilués à 0,1 M Al avec de l'eau désionisée puis analysés par RMN, sept à dix jours après dilution. Afin de favoriser la formation d' Al_{13} , le $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ des PAC et dérivés dilués a été ajusté à 2,4 selon la méthode de Akitt décrite à la section 4.2.2 de façon à ce que la concentration finale soit 0,1 M Al. Le $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ initial a été déterminé par titrage (voir section 4.2.3). Chacune des solutions a été séparée en trois échantillons; le

premier a été analysé par RMN sept à dix jours après synthèse, le deuxième a été précipité immédiatement après la synthèse par ajout de la quantité de Na_2SO_4 solide nécessaire pour obtenir un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}} \approx 1$ et le troisième échantillon a été précipité de la même façon mais quarante-huit heures après la synthèse. Les échantillons précipités ont reposé plus de quarante-huit heures à 25°C et le précipité a été recueilli par filtration sur une membrane $0,22\ \mu\text{m}$, lavé avec une petite quantité d'eau et séché à l'air libre. Une fois sec, le précipité a été broyé finement puis analysé par DRX et IR (pastille de KBr) selon les méthodes spécifiées à la section 4.1.2.1 et 4.1.2.2, respectivement. Les précipités du PASS non dilué et dilué à 2,0, 1,5, 1,0, 0,7 et 0,5 M Al ont aussi été analysés par ces méthodes.

Les méthodes utilisées pour la caractérisation des PASS, PAC et dérivés sont regroupées au tableau 12

Tableau 12. *Résumé des méthodes utilisées pour caractériser les PASS, PAC et dérivés.*

nom dans le texte	IR	DRX	RMN	UF	compression	titrage
PAC STD	✓	✓	✓	--	--	--
PAC	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PACSi 0,02	✓	✓	✓	--	--	✓
PACSi 0,04	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PACSi 0,08	✓	✓	✓	✓	--	✓
PACSi 0,10	✓	✓	✓	✓	--	✓
PACSO ₄ 0,025	✓	✓	✓	✓	--	✓
PACSO ₄ 0,05	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PACSO ₄ 0,10	✓	✓	✓	✓	--	✓
PACSO ₄ 0,15 ^a	✓	✓	✓	--	--	✓
PACSO ₄ 0,30	✓	✓	--	--	--	--
PAS	✓	✓	✓	✓	--	✓
PACSiSO ₄ 0,025	--	✓	✓	✓	--	✓
PACSiSO ₄ 0,05	--	✓	✓	✓	✓	✓
PACSiSO ₄ 0,10	--	✓	✓	✓	--	✓
PASS	✓	✓	✓	✓	✓	✓

(a) PAC industriel commercialisé sous le nom d'Aluminex par la compagnie Nalco

CHAPITRE 5

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

5.1. Caractérisation chimique

5.1.1. Titrages alcalimétriques

Les courbes de titrage alcalimétrique des sels d'Al(III) ont déjà été bien détaillées par plusieurs auteurs (5,12,13,27,28) et un exemple tiré de Vermeulen *et al* (27) en est donné à la figure 1 (section 1.1). Cette méthode d'analyse devrait permettre de détecter l'influence de SiO_2 et SO_4 sur la spéciation de l'Al(III).

Le titrage d'une solution d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,01 M Al été effectué afin de valider le protocole expérimental. La courbe de titrage obtenue est tout à fait similaire sinon identique à celle publiée par Vermeulen *et al* (27) dans des conditions similaires (figure 12). Le titrage d' AlCl_3 donne exactement la même courbe, corroborant ainsi l'indifférence reconnue des contre-ions NO_3^- et Cl^- sur les produits d'hydrolyse (8). On retrouve aussi à la figure 12 la courbe de titrage du PAC. Cette dernière est superposable aux deux premières. On peut donc affirmer que la préhydrolyse du PAC par l'aluminate à un $r_{\text{OH}/\text{Al}} = 1,5$ n'a pas d'influence détectable par titrage sur la spéciation de l'Al(III) lors de la poursuite de l'hydrolyse. À partir de la figure 13, on peut aussi affirmer de la même façon que les résultats de titrage ne permettent pas de révéler de différences entre les espèces formées lors de l'hydrolyse du PAS et PASS et celles formées lors de l'hydrolyse de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

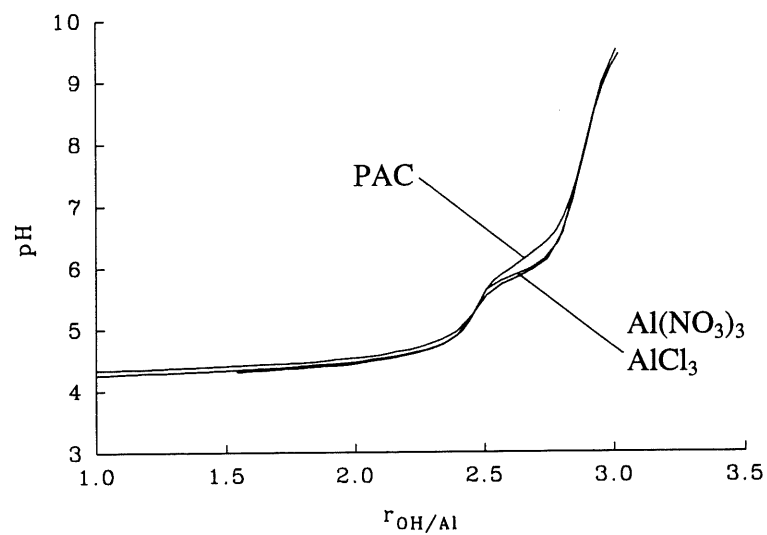


Figure 12. Comparaison des courbes de titrage de AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et PAC par NaOH 1N à un débit de titrant de 0,03 ml/min. $[\text{Al}] = 0,01 \text{ M}$.

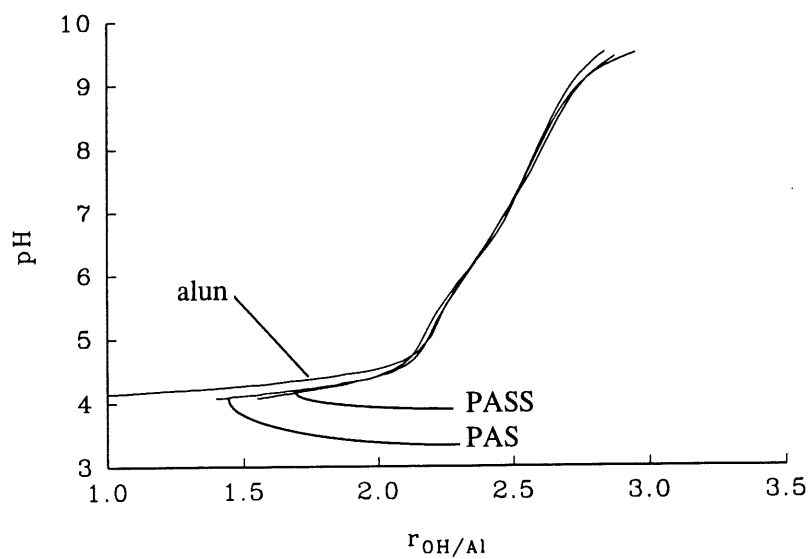


Figure 13. Comparaison des courbes de titrage de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PAS et PASS par NaOH 1N à un débit de titrant de 0,03 ml/min. $[\text{Al}] = 0,01 \text{ M}$.

La différence entre les courbes de AlCl_3 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sera discutée au chapitre 6.

En faisant coïncider le dernier point d'inflexion de la courbe de titrage d'un PAC avec celui de la courbe de titrage d' AlCl_3 utilisée comme référence, il est possible de déterminer de façon précise le $r_{\text{OH/Al}}$ initial ($\pm 0,03$) du PAC. On peut faire de même pour les PAS et PASS en utilisant l'alun comme référence (figure 13). Cette méthode est beaucoup plus simple et plus rapide que la méthode colorimétrique généralement utilisée pour déterminer le $r_{\text{OH/Al}}$ des PASS. Le $r_{\text{OH/Al}}$ initial des PASS, PAC et dérivés rapporté aux différents tableaux de cette section ont été déterminés en utilisant les courbes de titrage d' AlCl_3 ou d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ comme référence selon le cas. Afin de faciliter l'analyse, les courbes de titrage ont été dérivées; les deux maxima correspondant au premier et troisième point d'inflexion ont été regroupés sous forme de tableau.

Le titrage des PACSi, effectué à deux débits de titrant, met en lumière l'influence du $r_{\text{Si/Al}}$ sur la cinétique et la spéciation des espèces formées. Les courbes de titrage des PACSi, à débit lent (0,01 ml/min) et rapide (0,05 ml/min) sont regroupées aux figures 14 et 15. L'effet du débit sur la courbe de titrage du PACSi 0,04 est illustré à la figure 16. On remarque que peu importe le débit de titrant, les courbes de titrage des PACSi 0,04, 0,08 et 0,1 sont superposées. Par ailleurs, il apparaît clairement que silicate (SiO_2) affecte la spéciation de l' Al(III) ; la différence entre le $r_{\text{OH/Al}}$ du 2^{ie} max. et celui du 1^{er} max. diminue au fur et à mesure que le $r_{\text{Si/Al}}$ augmente (jusqu'à 0,04) et diffère de celle observée pour le PAC (voir tableaux 13 et 14). Cet effet est plus important à débit rapide qu'à débit lent.

Selon les courbes de titrage des PACSO₄ regroupées à la figure 17, le SO_4 affecte lui aussi la spéciation de l' Al(III) . À un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}=0,025$, le $r_{\text{OH/Al}}$ du 1^{er} max.

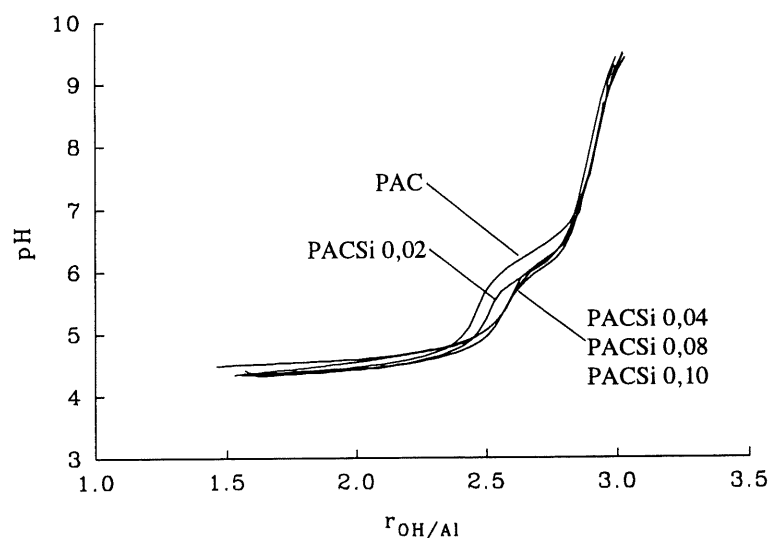


Figure 14. Courbes de titrage des PACSi à débit lent. Débit de titrant; 0,01 ml/min. $[Al]=0,01$ M.

Tableau 13. $r_{OH/Al}$ initial et $r_{OH/Al}$ des points d'inflexion déterminés par titrage lent (débit de titrant: 0,01 ml/min) de différents PACSi.

Coagulant	$r_{OH/Al}$ initial ^b	$d(pH)/d(r_{OH/Al})=f(r_{OH/Al})$	
		$r_{OH/Al}$ 1 ^{er} max	$r_{OH/Al}$ 2 ^e max
	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$
$AlCl_3$ ^a	0	2,50	2,91
$AlNO_3$ ^a	0	2,51	2,90
PAC ^a	1,55	2,49	2,92
PACSi 0,02	1,56	2,53	2,91
PACSi 0,04	1,57	2,59	2,93
PACSi 0,08	1,54	2,59	2,95
PACSi 0,10	1,46	2,60	2,96

(a) Débit de titrant 0,03 ml/min.

(b) Le $r_{OH/Al}$ initial est déterminé en utilisant la courbe de titrage de $AlCl_3$ comme référence.

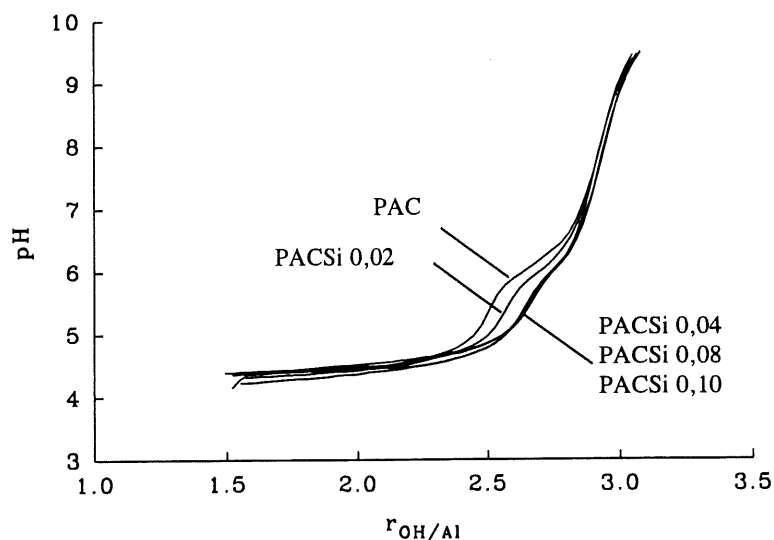


Figure 15. Courbes de titrage des PACSi à débit rapide. Débit de titrant; 0,05 ml/min. $[Al]=0,01$ M.

Tableau 14. $r_{OH/Al}$ initial et $r_{OH/Al}$ des points d'inflexion déterminés par titrage rapide (débit de titrant: 0,05 ml/min) de différents PACSi.

Coagulant	$r_{OH/Al}$ initial ^b	$d(pH)/d(r_{OH/Al})=f(r_{OH/Al})$	
		$r_{OH/Al}$ 1 ^{er} max	$r_{OH/Al}$ 2 ^e max
	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$
$AlCl_3$ ^a	0	2,50	2,91
$AlNO_3$ ^a	0	2,51	2,90
PAC ^a	1,55	2,49	2,92
PACSi 0,02	1,52	2,60	2,95
PACSi 0,04	1,55	2,65	2,93
PACSi 0,08	1,53	2,69	2,92
PACSi 0,10	1,49	2,67	2,95

(a) Débit de titrant 0,03 ml/min.

(b) Le $r_{OH/Al}$ initial est déterminé en utilisant la courbe de titrage de $AlCl_3$ comme référence.

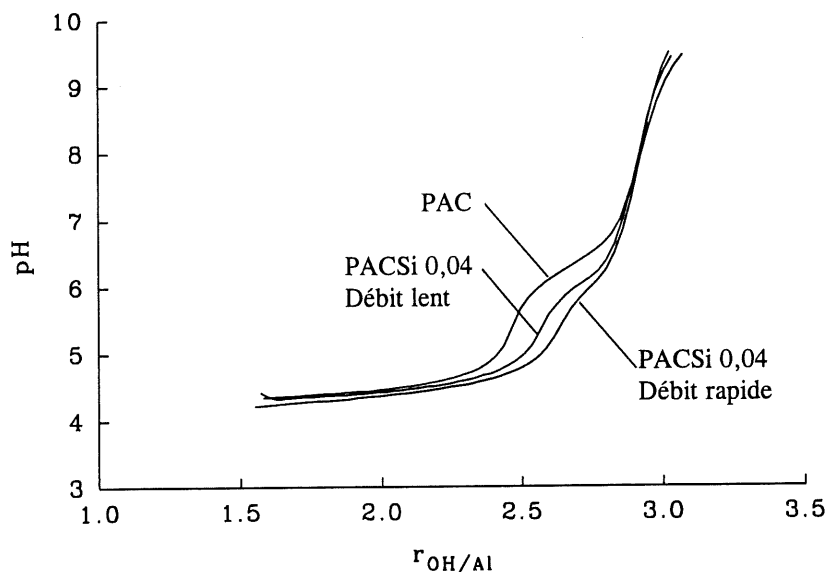


Figure 16. Comparaison des courbes de titrage du PACSi 0,04 à deux débits de titrant.

n'est pas significativement dépendant du débit du titrant (voir tableau 15). Pour cette raison, seuls les titrages à débit 0,01 ml/min ont été effectués. D'après les données rapportées au tableau 15, le $r_{OH/Al}$ du 1^{er} max. augmente avec le $r_{SO_4/Al}$ jusqu'à un $r_{SO_4/Al} = 0,15$. Lorsque le $r_{SO_4/Al}$ passe à 0,3, cette tendance est inversée probablement en raison du caractère moins acide du sulfate d'Al, lequel compte ici pour une proportion non négligeable par rapport à $AlCl_3$.

D'après les courbes de titrage des $PACSiSO_4$ (figure 18) dont les principales données sont rapportées au tableau 16, le SiO_2 et SO_4 combinent leurs effets sur la spéciation de l' $Al(III)$ lors de l'hydrolyse. Les $r_{OH/Al}$ du 1^{er} max. sont plus élevés lorsque ces éléments sont présents simultanément que lorsqu'ils sont présents séparément. Le $r_{OH/Al}$ du 2^{ie} max. diminue avec l'augmentation du $r_{SO_4/Al}$ de la même façon qu'en l'absence de SiO_2 .

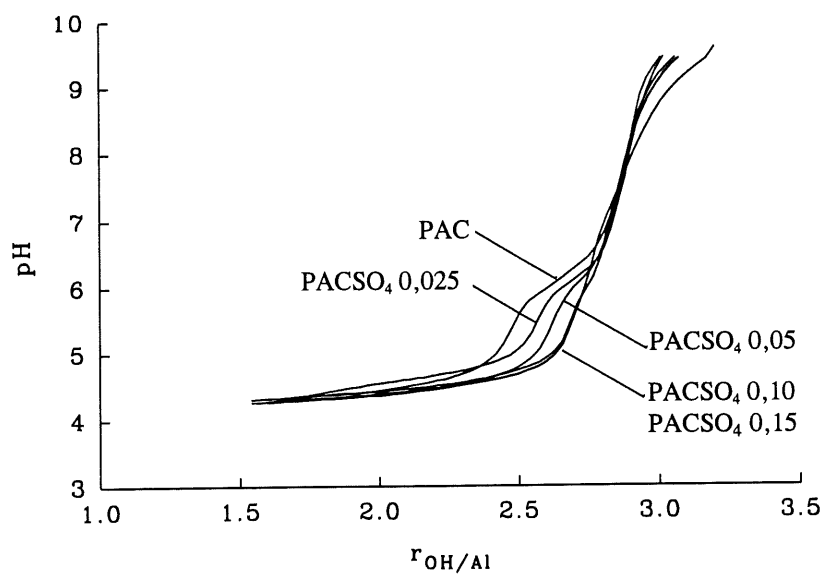


Figure 17. *Courbes de titrage des PACSO₄ à débit lent. Débit de titrant; 0,01 ml/min. [Al]=0,01 M.*

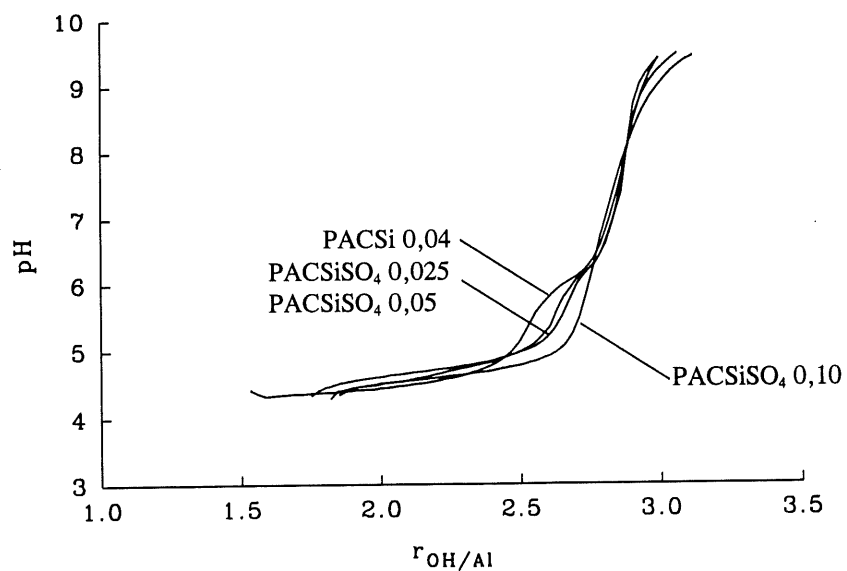


Figure 18. *Courbes de titrage des PACSiSO₄ à débit lent. Débit de titrant; 0,01 ml/min. [Al]=0,01 M.*

Tableau 15. $r_{\text{OH/Al}}$ initial et $r_{\text{OH/Al}}$ des points d'équivalences déterminés par titrage lent (débit de titrant: 0,01 ml/min) de différents PACSO₄.

Coagulant	$r_{\text{OH/Al}}$ initial ^b	$d(\text{pH})/d(r_{\text{OH/Al}}) = f(r_{\text{OH/Al}})$	
		$r_{\text{OH/Al}}$ 1 ^{er} max	$r_{\text{OH/Al}}$ 2 ^e max
	±0,03	±0,03	±0,03
AlCl ₃ ^a	0	2,50	2,91
PAC ^a	1,55	2,49	2,92
PACSO ₄ 0,025	1,72	2,57	2,91
PACSO ₄ 0,025 ^c	1,64	2,60	2,92
PACSO ₄ 0,05	1,54	2,64	2,88
PACSO ₄ 0,10	1,59	2,71	2,82
PACSO ₄ 0,15 ^d	1,60	2,78	--
PACSO ₄ 0,30	1,76	2,65	2,93
Al ₂ (SO ₄) ₃	0	2,25	2,62
PAS	1,40	2,22	2,63

(a) Débit de titrant 0,03 ml/min.

(b) Le $r_{\text{OH/Al}}$ initial des PACSO₄ est déterminé en utilisant la courbe de titrage de AlCl₃ comme référence. Le $r_{\text{OH/Al}}$ initial du PAS est déterminé en utilisant la courbe de titrage de Al₂(SO₄)₃ comme référence.

(c) Titrage effectué à débit de titrant de 0,05 ml/min.

(d) PAC industriel.

Tableau 16. $r_{OH/Al}$ initial et $r_{OH/Al}$ des points d'équivalences déterminés par titrage lent (débit de titrant: 0,01 ml/min) de différents PACSiSO₄ 0,01M Al.

Coagulant	$r_{OH/Al}$ initial ^b	$d(pH)/d(r_{OH/Al})=f(r_{OH/Al})$	
		$r_{OH/Al}$ 1 ^{er} max	$r_{OH/Al}$ 2 ^e max
	±0,03	±0,03	±0,03
AlCl ₃ ^a	0	2,50	2,91
PACSi 0,04	1,57	2,59	2,93
PACSiSO ₄ 0,025	1,74	2,57	2,92
PACSiSO ₄ 0,05	1,75	2,68	2,88
PACSiSO ₄ 0,10	1,82	2,79	--
Al ₂ (SO ₄) ₃	0	2,25	2,62
PASS	1,55	2,19	2,57

(a) Débit de titrant 0,03 ml/min.

(b) Le $r_{OH/Al}$ initial des PACSiSO₄ est déterminé en utilisant la courbe de titrage de AlCl₃ comme référence. Le $r_{OH/Al}$ initial du PASS est déterminé en utilisant la courbe de titrage de Al₂(SO₄)₃ comme référence.

5.1.2. Spectroscopie RMN

Les déplacements chimiques (δ) des différents pics d'absorption en RMN de ²⁷Al sont regroupés au tableau 6 de la section 3.1. Étant donné le faible nombre d'acquisitions effectué sur la majorité des échantillons analysés ici, seuls les pics associés à l'Al^{IV} (Al₁₃) et à l'Al^{VI} (Al³⁺) sont détectables. D'après la figure 19, le spectre RMN de la solution de PAC STD est identique à ceux obtenus par de nombreux auteurs dans des conditions similaires (12,65,147). Par ailleurs, les spectres RMN du PAC STD et du PAC préparé à partir d'aluminate sont eux aussi tout à fait comparables bien que l'intensité du pic à $\delta=63$ ppm diffère sensiblement. La préhydrolyse du PAC concentré par l'aluminate semble nuire à la formation d'Al^{IV} (Al₁₃) car la synthèse du PAC STD en forme une plus grande quantité.

Les résultats RMN précisent en ce sens les observations faites lors de l'analyse des courbes de titrage; des différences non-déectables par titrages sont observées par RMN. Les pics associés à l' Al^{IV} du PAC aux $r_{\text{OH/Al}}=1,5$ et $2,4$ ont une aire dont la proportion par rapport à ceux de l' Al^{VI} est conforme à ce que d'autres auteurs ont obtenu dans des conditions similaires (32,45).

Les spectres RMN des PACSi, PACSO₄ et PACSiSO₄ sont regroupés aux figures 20, 22 et 24, respectivement. Les pics à $\delta=0$ ppm ont été tronqués afin de permettre un agrandissement des pics à $\delta=63$ ppm. L'origine de la courbure de la ligne de base des spectres à la figure 24 est inconnue. L'aire des pics pour chacun des trois types de flocculant à des $r_{\text{OH/Al}}=1,5$ et $2,4$ est présentée aux figures 21, 23 et 25 soit directement (voir les encarts) soit sous forme du rapport $\text{Al}^{\text{IV}}/(\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{3+})$. Ici tout l' Al^{VI} détectable (à 0 ppm) est considéré comme étant de l' Al^{3+} . Selon les résultats présentés à la figure 21, le SiO₂ diminue l'aire du pic associé à l' Al^{IV} . Ceci implique soit que SiO₂ affecte la symétrie du quadrupôle d' Al^{IV} , soit qu'il empêche sa formation et, par conséquent, la formation d' Al_{13} . Cet effet est plus important à un $r_{\text{OH/Al}}=2,4$ que $1,5$. À un $r_{\text{OH/Al}}=2,4$, le peu d'Al détectable possède une géométrie tétraédrique peu importe le $r_{\text{Si/Al}}$ alors que la proportion d' Al^{3+} augmente avec le $r_{\text{Si/Al}}$ à un $r_{\text{OH/Al}}=1,5$.

À un même $r_{\text{X/Al}}$ (où X=SO₄ ou Si) et un $r_{\text{OH/Al}}=1,5$, le SO₄ diminue l'aire du pic d' Al^{IV} de façon beaucoup plus efficace que SiO₂ (figure 23). Par contre, l'inverse est observé à un $r_{\text{OH/Al}}=2,4$. À ce $r_{\text{OH/Al}}$ la solution devient turbide dès que le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ est supérieur à 0,05 reflétant ainsi la grande capacité du SO₄ à former un hydroxyde d'Al. Il n'y a plus d' Al^{IV} détectable lorsque le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}} > 0,15$. L'effet du SO₄ sur l'aire du pic d' Al^{IV} s'ajoute à celui de SiO₂ dans les PACSiSO₄ dilués et hydrolysés (figure 25). Leurs effets combinés ont un impact marqué sur le rapport $\text{Al}^{\text{IV}}/(\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{3+})$ aux deux $r_{\text{OH/Al}}$ étudiés comparativement aux cas où SiO₂ et SO₄ sont présents séparément. La proportion d' Al^{3+} par rapport à l' Al^{IV} est plus importante lorsque SiO₂ et SO₄ sont présents simultanément. Par ailleurs, il y a plus

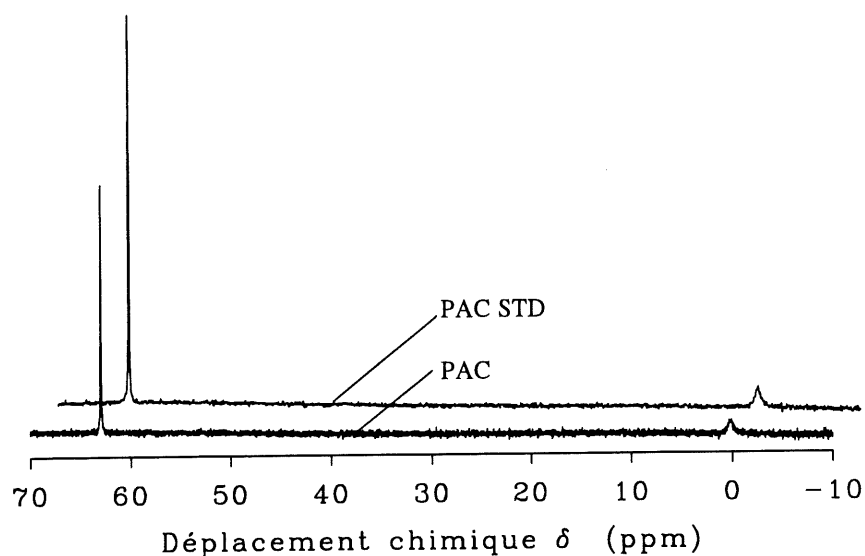


Figure 19. Comparaison des spectres RMN de ^{27}Al d'un PAC préparé par la synthèse de Akitt et Farthing. (14) à partir de Na_2CO_3 en solution (PAC STD) et d'un PAC préparé à partir d'aluminate. $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$; $r_{\text{OH}/\text{Al}} = 2,4$.

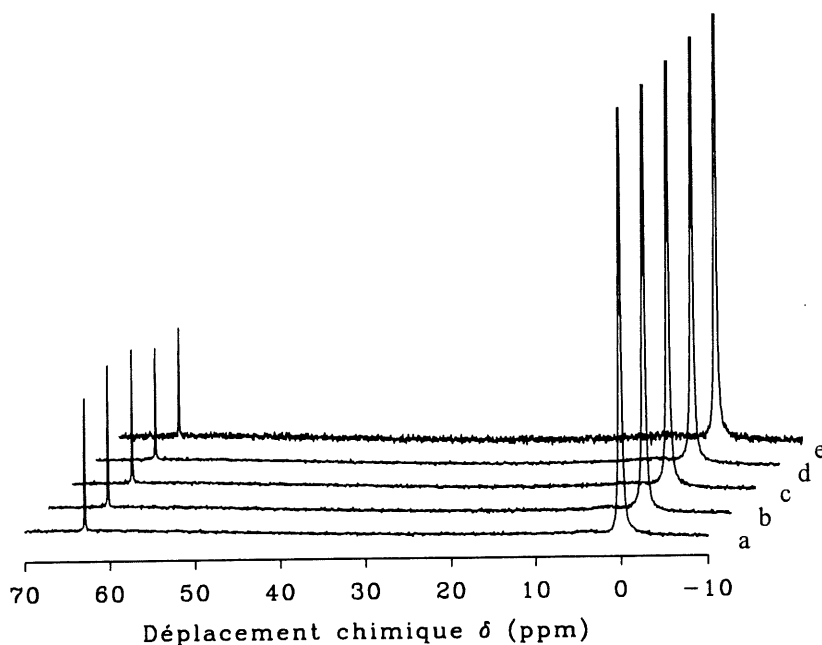


Figure 20. Spectres RMN des solutions de PACSi. $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$; $r_{\text{OH}/\text{Al}} = 1,5$. Les pics à $\delta = 0 \text{ ppm}$ sont tronqués pour permettre l'agrandissement des pics à $\delta = 63 \text{ ppm}$. (a) PAC, (b) PACSi 0,02, (c) PACSi 0,04, (d) PACSi 0,08, (e) PACSi 0,10.

d' Al^{IV} à un $r_{\text{OH}/\text{Al}}=2,4$ qu'à un $r_{\text{OH}/\text{Al}}=1,5$ à tous les $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$, ce qui contraste avec les résultats obtenus à partir des solutions de PACSO_4 .

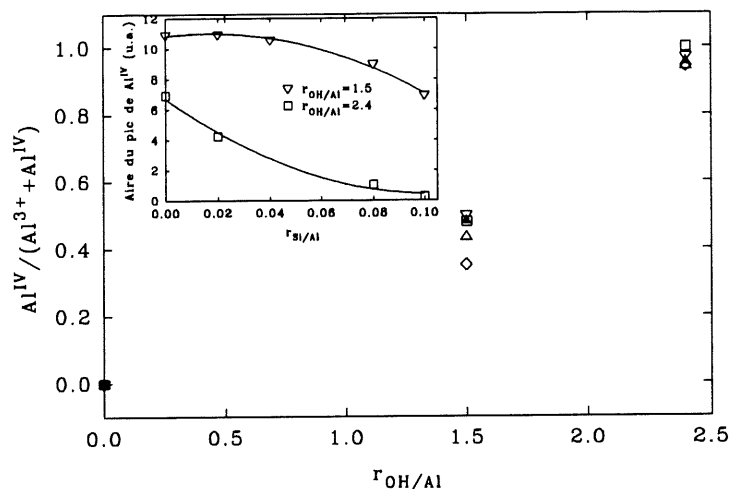


Figure 21. Rapports $\text{Al}^{\text{IV}}/(\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{III}})$ déterminés par intégration des pics RMN des solutions de PACSi à $\delta=0$ et 63 ppm à deux $r_{\text{OH}/\text{Al}}$. $[\text{Al}]=0,1$ M. ∇ PAC, \square PACSi 0,02, \blacktriangle PACSi 0,04, Δ PACSi 0,08, \diamond PACSi 0,10.

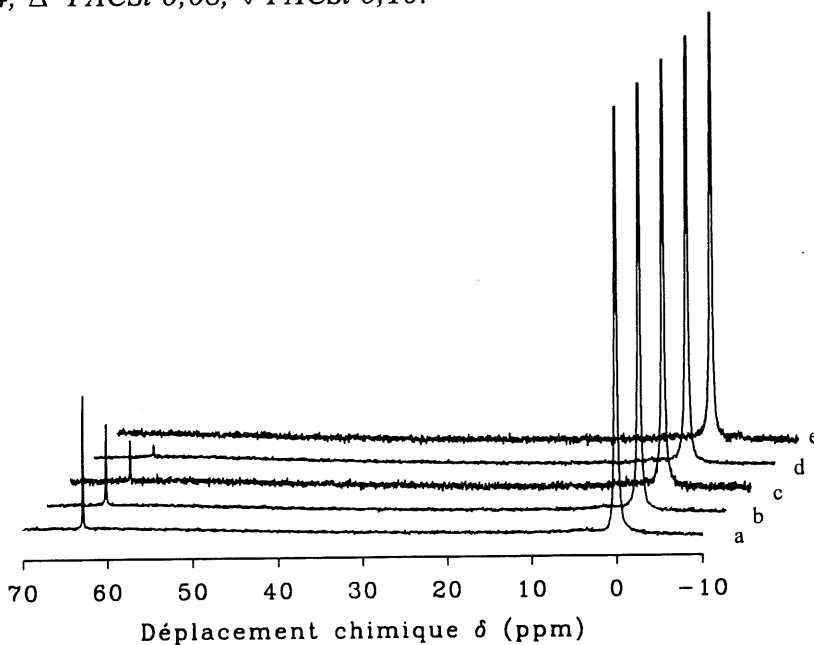


Figure 22. Spectres RMN des solutions de PACSO_4 . $[\text{Al}]=0,1$ M; $r_{\text{OH}/\text{Al}}=1,5$. Les pics à $\delta=0$ ppm sont tronqués pour permettre l'agrandissement des pics à $\delta=63$ ppm. (a) PAC, (b) PACSO_4 0,05, (c) PACSO_4 0,10, (d) PACSO_4 0,15, (e) PACSO_4 0,30.

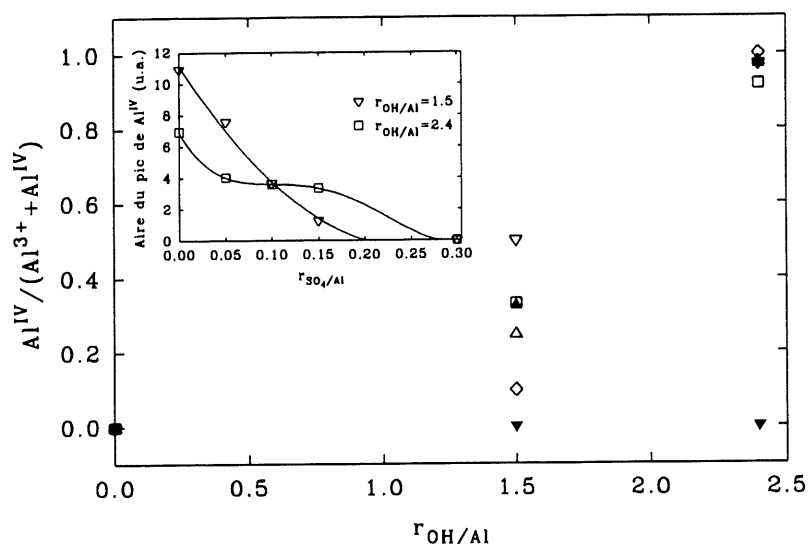


Figure 23. Rapports $Al^{IV}/(Al^{IV} + Al^{3+})$ déterminés par intégration des pics RMN des solutions de $PACSO_4$ à $\delta=0$ et 63 ppm à deux $r_{OH/Al}$. $[Al]=0,1$ M. ∇ PAC, \square $PACSO_4$ 0,05, \blacktriangle $PACSO_4$ 0,10, \diamond $PACSO_4$ 0,15, \blacktriangledown $PACSO_4$ 0,30.

On peut remarquer un pic à $\delta=-4$ ppm sur le spectre du PASS à la figure 24. Ce pic serait selon toute vraisemblance dû à la complexation $Al-SO_4$ (148). On ne peut distinguer ici s'il s'agit d'une complexation ou d'une adsorption sur les sites de surface des hydroxydes d'Al ou s'il s'agit d'une complexation des espèces solubles. Les pK de ces équilibres sont donnés ailleurs (149).

Le spectre du PAC 1.5 M Al (figure 26) révèle la présence d' Al^{VI} sous forme de monomères ($\delta=0$ ppm) et d'oligomères ($\delta=4-7$ ppm) mais on note l'absence d' Al^{IV} . Une simple dilution engendre la formation d' Al^{IV} qui semble liée à la diminution de la fraction des oligomères et des monomères (figure 27). Des résultats similaires ont déjà été rapportés dans la littérature (8,26).

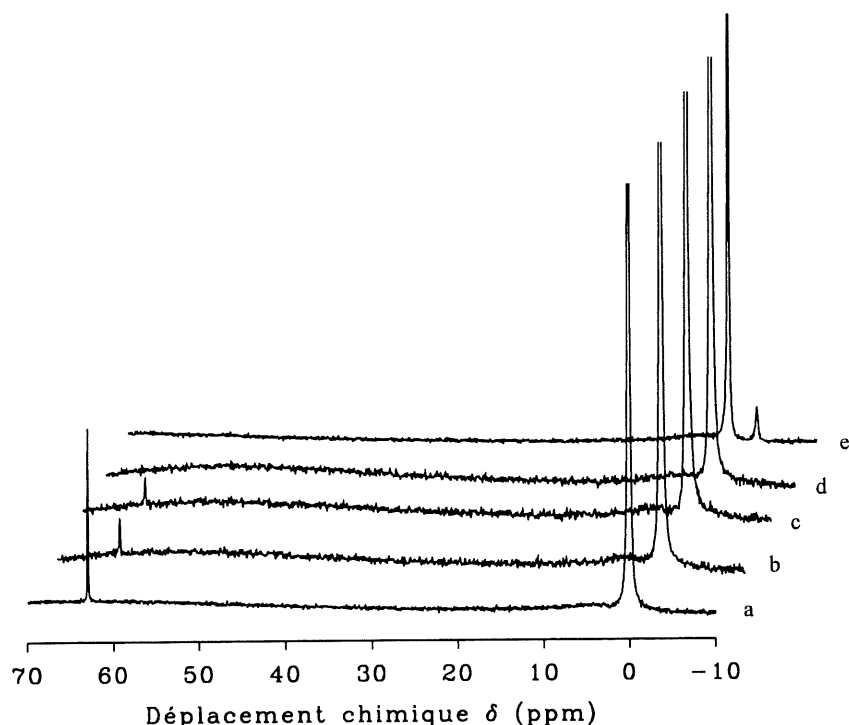


Figure 24. Spectre RMN des solutions de PACSiSO₄. [Al]=0,1 M; $r_{OH/Al}=1,5$. Les pics à $\delta=0$ ppm sont tronqués pour permettre l'agrandissement des pics à $\delta=63$ ppm. (a) PACSi 0,04, (b) PACSiSO₄ 0,025, (c) PACSiSO₄ 0,05, (d) PACSiSO₄ 0,10, (e) PASS.

La fraction des espèces à la figure 27 est donnée par rapport à l'Al(III) détectable (Al^{3+} , Al_{oligo} , Al_{13}) où l'Al détectable ne représente qu'une partie de l'Al(III) total. Un PAC STD 0,7 M Al de $r_{OH/Al}=2,0$ analysé environ 10 mois après sa synthèse et dont le spectre RMN est présenté à la figure 28 montre en plus de larges pics à $\delta=10-12$ ppm et $\delta=75$ ppm associés à l' Al^{VI} et à l' Al^{IV} de polymères ayant une structure proche de celle l' Al_{13} (16,17,25,65).

Le spectre du PASS 2,5 M Al montre lui aussi la présence d' Al^{VI} sous forme d'oligomères (figure 29). En comparant les figures 29 et 24, on remarque que le pic en haut champ par rapport à l'ion Al^{3+} attribué au(x) complexe(s) Al-SO₄ a une intensité relative plus élevée à

2,5 M Al qu'à 0,1 M Al. L'absence de pic entre 62 et 80 ppm peu importe la concentration en Al du PASS indique que l'Al(III) de l'AS a maintenant une géométrie octaédrique alors qu'en milieu alcalin on sait qu'il se trouve sous une géométrie tétraédrique

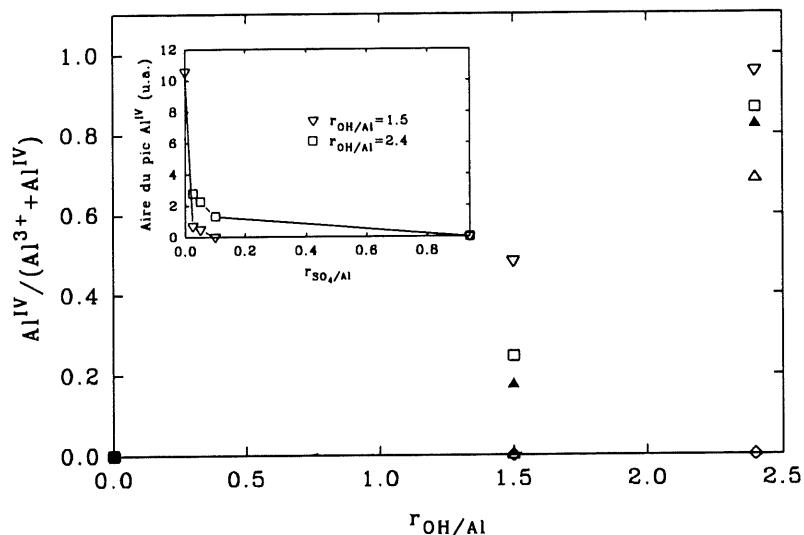


Figure 25. Rapports $Al^{IV}/(Al^{IV} + Al^{III})$ déterminés par intégration des pics RMN des solutions de $PACSiSO_4$ à $\delta=0$ et 63 ppm à deux $r_{OH/Al}$. $[Al]=0,1$ M. ∇ PACSi 0,04, \square . PACSiSO₄ 0,025, \blacktriangle PACSiSO₄ 0,05, \triangle PACSiSO₄ 0,10, \diamond PASS.

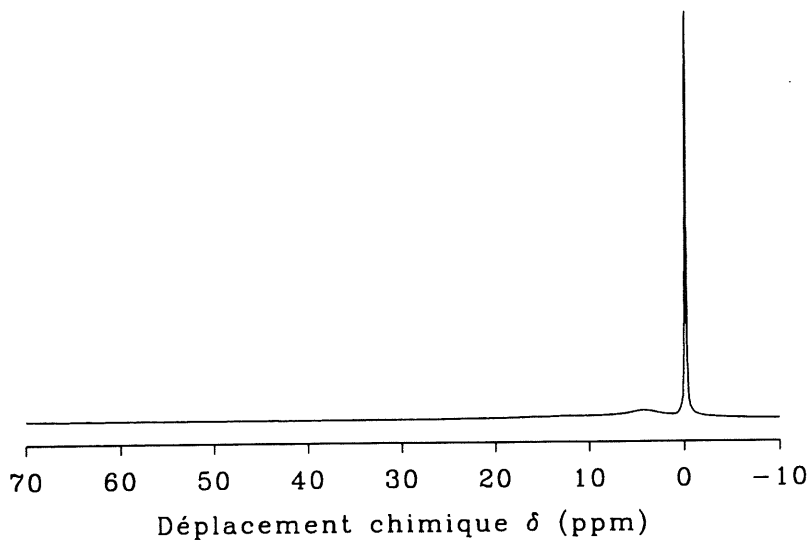


Figure 26. Spectre RMN du PAC. $[Al]=1,5$ M, $r_{OH/Al}=1,5$.

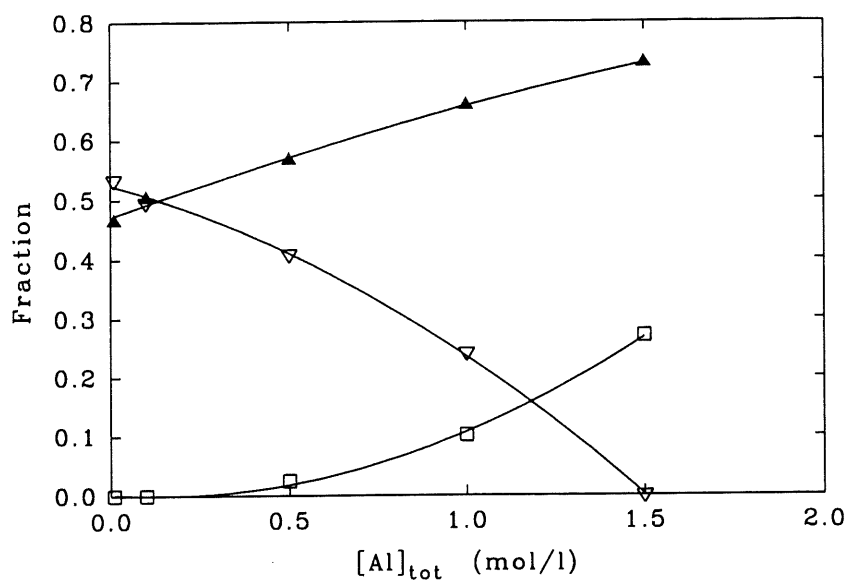


Figure 27. Fraction des espèces détectables par RMN en fonction de la dilution du PAC de $r_{OH/Al}=1,5$. ▲ $Al^{3+}/Al_{d\acute{e}lect}$, □ $Al_{oligo}/Al_{d\acute{e}lect}$, ▽ $Al_{13}/Al_{d\acute{e}lect}$.

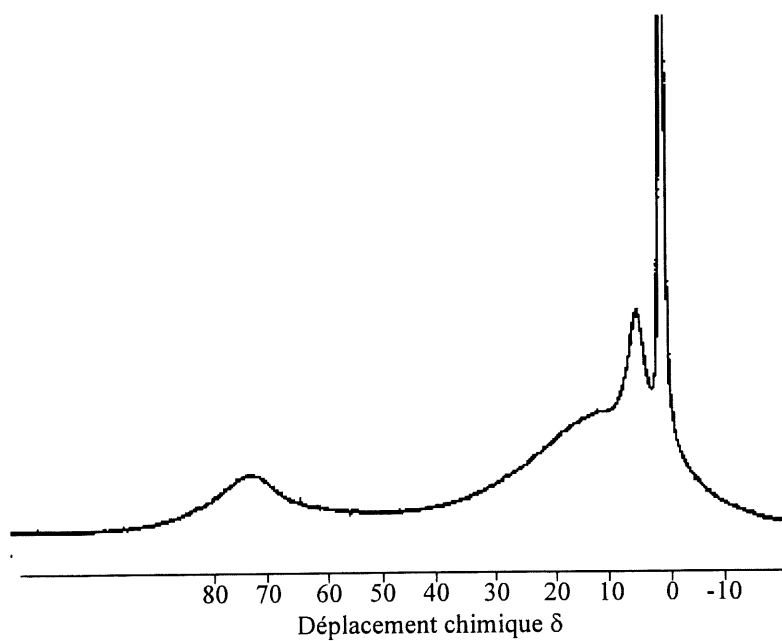


Figure 28. Spectre RMN d'un PAC STD âgé de plus de 10 mois. $[Al]=0,7\text{ M}$, $r_{OH/Al}=2,0$.

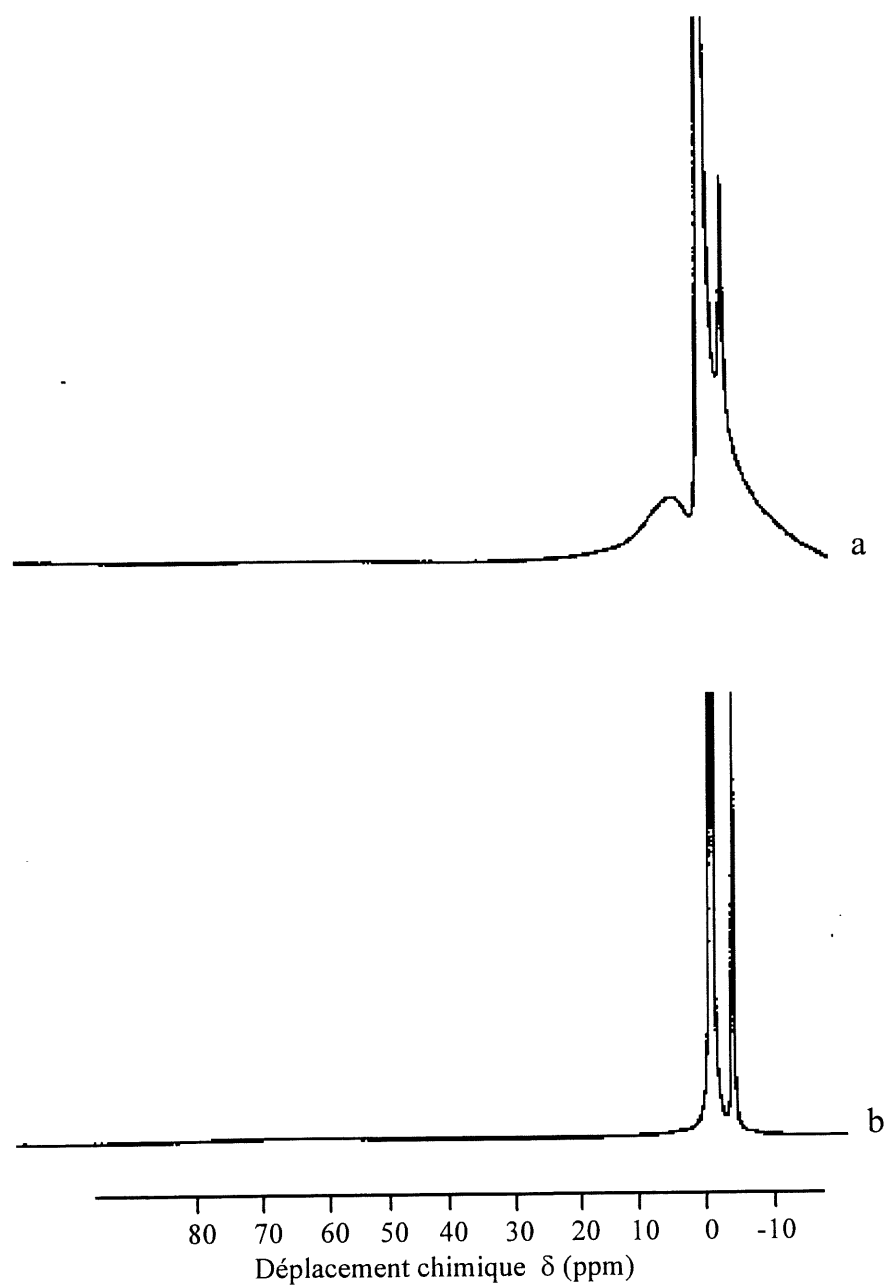


Figure 29. Comparaison des spectres RMN (a) du PASS 2,5 M Al ($r_{OH/Al}=1,5$) et (b) de l'alun 2,0 M Al.

5.1.3. Spectroscopie IR

Le tridécamère déjà présent en solution peut facilement être précipité en y ajoutant un excès de Na_2SO_4 . Les principales bandes d'absorption IR attribuées aux liens chimiques de l' Al_{13} solide sont regroupées au tableau 7 du chapitre 3. Le solide précipité d'une solution de PAC STD à un $r_{\text{OH/Al}}=2,4$ donne un spectre d'absorption dont l'intensité relative des bandes est identique à ce que Bradley *et al* (66) ont obtenu dans les mêmes conditions. Le PAC concentré préparé à partir de d'aluminate donne lieu lui aussi à la formation d' Al_{13} lorsqu'il est dilué et que son $r_{\text{OH/Al}}$ est ajusté à 2,4 (figure 30). La formation d' Al_{13} est plus complète lorsque la solution repose plus de 48 heures avant d'être précipitée par Na_2SO_4 puisque les bandes d'absorption sont mieux définies. Encore ici, la préhydrolyse du PAC par l'aluminate ne semble en rien nuire à la formation des espèces que l'on retrouve dans un PAC STD dilué de $r_{\text{OH/Al}}=2,4$.

Le SO_4 favorise la formation d'hydroxyde d'Al lors de l'hydrolyse et les solutions de PACSO_4 ayant un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}} > 0,05$ étaient relativement turbides. Ainsi, le précipité recueilli après ajout de Na_2SO_4 se présentait sous forme d'un gel vraisemblablement constitué en grande partie d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et dans une moindre mesure d' Al_{13} , malgré que le $r_{\text{OH/Al}}$ total ($r_{(\text{OH/Al})_{\text{tot}}}$) soit de 2,4. Les hydroxydes formés n'ont pas été filtrés avant l'ajout de Na_2SO_4 . Toutefois, la solution préparée à partir du PACSO_4 0,05 étant encore claire avant l'ajout de Na_2SO_4 , on peut croire que le solide recueilli dans ce cas est bien l' Al_{13} . D'après la figure 33, la présence de SO_4 même en faible proportion lors de la synthèse d' Al_{13} affecte considérablement sa structure. À un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ de 0,2 il n'est plus formé; seul un hydroxyde d'Al amorphe est recueilli. Ces résultats confirment ceux obtenus par analyse RMN. Le spectre d'absorption IR de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe formé par l'hydrolyse d'un sel d'Al(III) est

présenté avec les spectres des précipités obtenus par hydrolyse des PACSO_4 afin d'en permettre la comparaison.

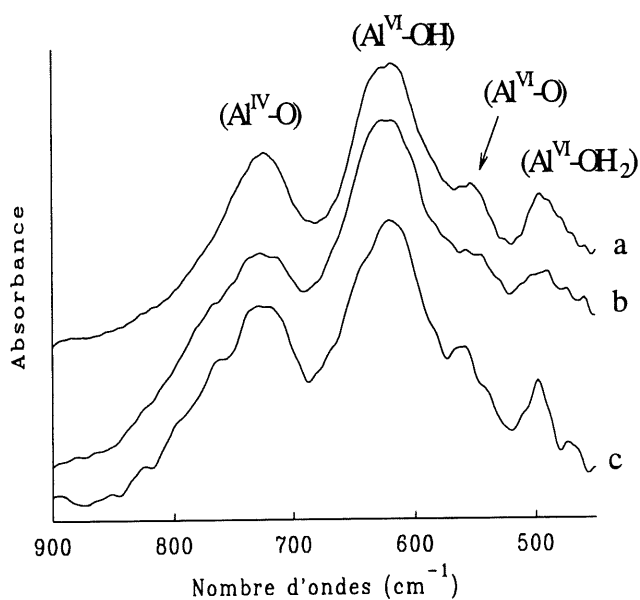


Figure 30. Comparaison des spectres IR d'un solide obtenu par précipitation (a) d'un PAC STD et (b) du solide précipité par Na_2SO_4 immédiatement et (c) 48 heures après ajustement du $r_{\text{OH/Al}}$ du PAC. $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}} = 2,4$. L'attribution des bandes est tirée de Bradley et al (66).

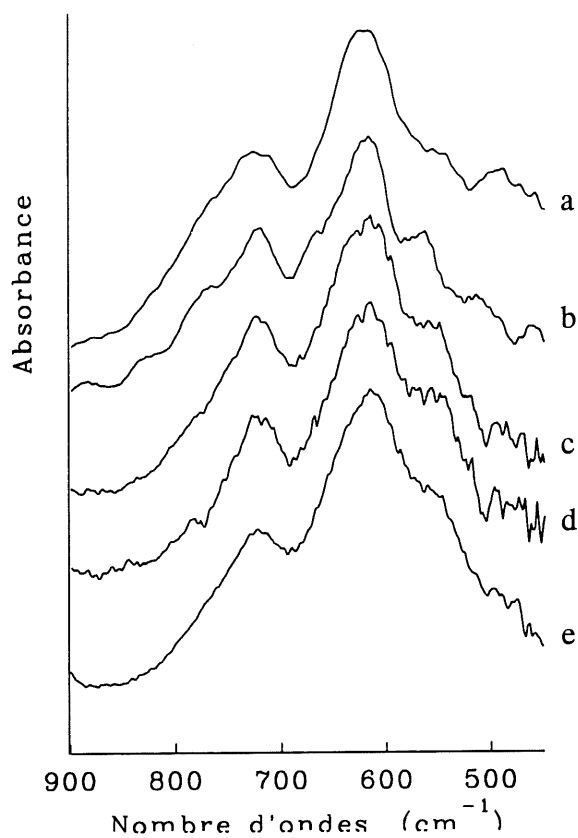


Figure 31. Spectres IR du solide précipité par Na_2SO_4 immédiatement après ajustement du $r_{\text{OH/Al}}$ des PACSi. $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}} = 2,4$. (a) PAC, (b) PACSi 0,02, (c) PACSi 0,04, (d) PACSi 0,08, (e) PACSi 0,10.

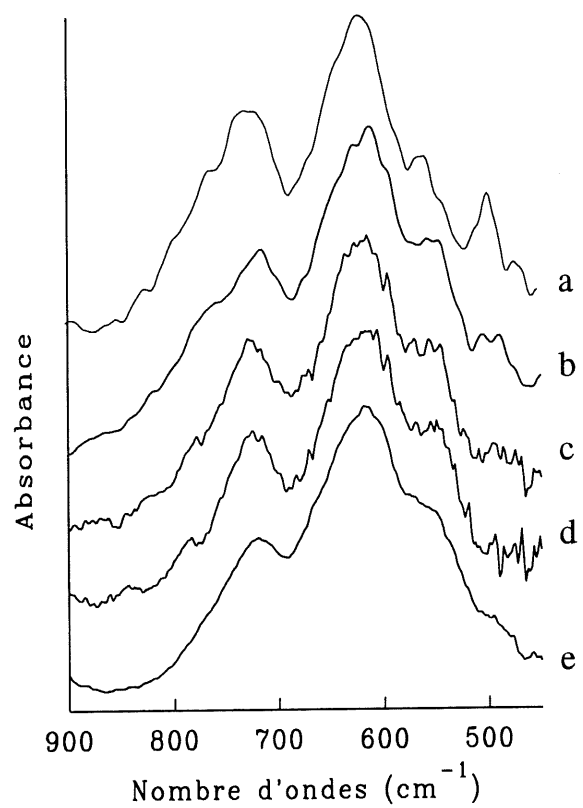


Figure 32. Spectres IR du solide précipité par Na_2SO_4 48 heures après ajustement du $r_{\text{OH/Al}}$ des PACSi. $[\text{Al}]=0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}}=2,4$. (a) PAC, (b) PACSi 0,02, (c) PACSi 0,04, (d) PACSi 0,08, (e) PACSi 0,10.

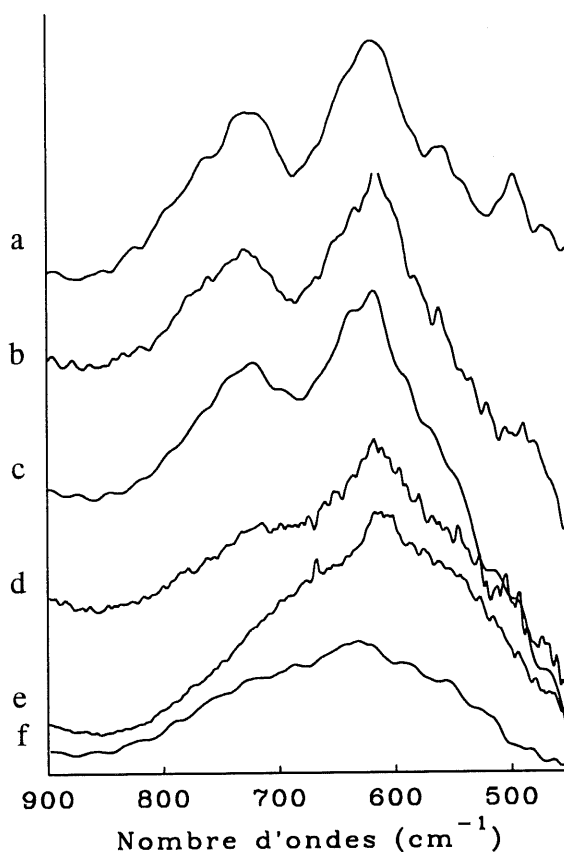


Figure 33. Spectres IR du solide précipité par Na_2SO_4 48 heures après ajustement du $r_{\text{OH/Al}}$ des PACSO_4 . $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}} = 2,4$. (a) PAC, (b) PACSO_4 0,05, (c) PACSO_4 0,10, (d) PACSO_4 0,15, (e) PACSO_4 0,30, (f) $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe.

5.1.4. DRX

La diffraction des rayons X a été utilisée ici afin de déterminer l'influence de SiO_2 et SO_4 sur la structure cristalline des poudres obtenues par hydrolyse à un $r_{\text{OH/Al}} = 2,4$ des PASS, PAC et dérivés. Puisque l'information que l'on peut tirer du spectre de diffraction d'une poudre est relativement limitée comparativement à ce qu'on peut obtenir d'un cristal, l'analyse aura une

portée surtout qualitative. Afin de faciliter la comparaison, l'échelle de l'intensité est la même pour tous les spectres présentés dans cette section.

Les spectres de DRX des solides précipités plus de 48 heures après l'hydrolyse à un $r_{\text{OH/Al}}=2,4$ d'une solution de PAC STD et de PAC sont présentés à la figure 34. On remarque leur parfaite similitude montrant une fois de plus que la préhydrolyse du PAC par l'aluminate est sans effet sur la nature des espèces que l'on retrouve normalement chez un PAC STD dans les mêmes conditions. Toutefois, le pouvoir diffusant de la poudre obtenue du PAC STD est supérieur à celui de la poudre obtenue du PAC préhydrolysé par l'aluminate, indiquant un meilleur rendement de synthèse. Les indices hkl des principaux pics sont regroupés au tableau 17 et comparés aux résultats de Bradley *et al* (112) pour un solide d' Al_{13} préparé dans des conditions similaires et précipité par Na_2SeO_4 ($\text{Al}_{13}\text{-SeO}_4$). On y remarque les mêmes indices aux mêmes angles mais à des intensités relatives (I_{rel}) fort différentes. Les valeurs calculées de la distance entre les plans atomiques correspondants (d_{hkl}) et de I_{rel} pour chaque indice en considérant les paramètres cristallographiques de $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ donnés par Johansson (38) sont aussi présentées au tableau 17.

L'effet du vieillissement sur la formation d' Al_{13} observé par les autres techniques de caractérisation chimique est aussi observé en DRX (figures 35 et 36). Ces figures révèlent aussi qu'il suffit de peu de SiO_2 pour affecter de façon importante la structure cristalline du PAC. Le SO_4 semble plutôt diminuer la quantité de centres diffusants qui conservent par contre leur structure (figure 37). À un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}} > 0,1$, le solide recueilli après précipitation est complètement amorphe. Comme on peut le voir à la figure 38, la présence simultanée de SO_4 et SiO_2 favorise la formation d'un solide semi-cristallin sans relation avec les précédents.

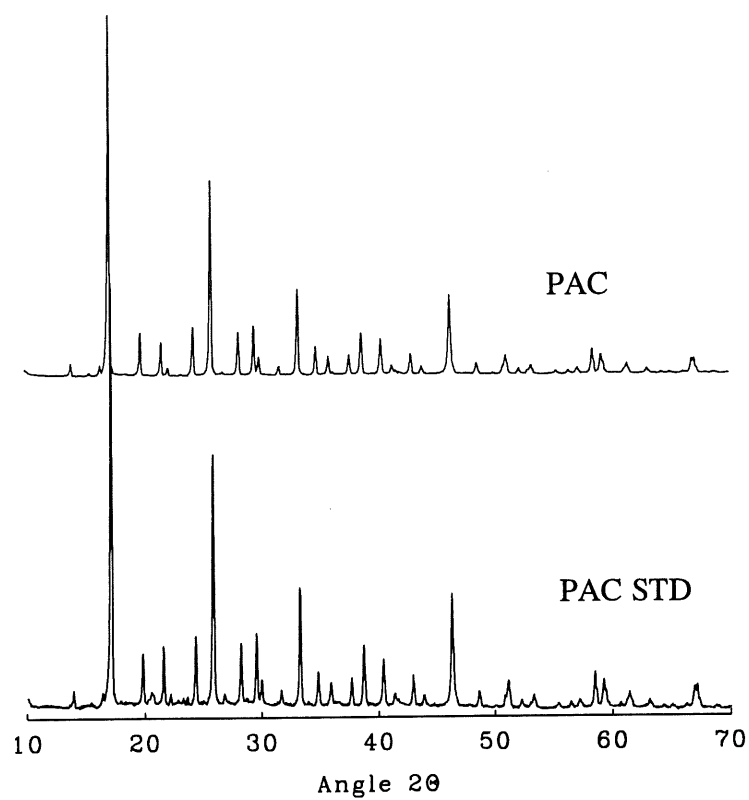


Figure 34. *Diffractogrammes des solides précipités par Na_2SO_4 48 heures après ajustement du $r_{\text{OH/Al}}$ du PAC et du PAC STD. $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}} = 2,4$.*

Tableau 17. *Intensité relative et d_{hkl} calculés et observés aux angles 2θ pour une poudre d' $Al_{13}-SO_4$. Comparaison avec les valeurs observées par Bradley et al. (112) pour une poudre d' $Al_{13}-SeO_4$.*

angle 2θ	hkl	$Al_{13}-SeO_4$		$Al_{13}-SO_4$		$Al_{13}-SO_4$ calculé	
		d_{hkl} (Å)	I_{rel}	d_{hkl} (Å)	I_{rel}	d_{hkl} (Å)	I_{rel}
17,12	222	5,20	100	5,17	100	5,19	14
19,8	400	4,52	20	4,48	12	4,5	12
21,6	331	4,13	11	4,11	9	4,12	3
24,34	422	3,68	11	3,65	13	3,67	8
25,86	511;333	3,46	54	3,44	54	3,46	0
28,20	440	3,19	21	3,16	12	3,18	0
29,54	531	3,04	14	3,02	14	3,04	3
29,96	442;600	3,00	2	2,98	5	3,00	3;6
33,22	622	2,72	19	2,69	24	2,71	1
34,76	444	2,60	4	2,57	8	2,59	1
37,64	642	2,41	5	2,38	6	2,40	0
38,68	731;553	2,35	12	2,33	12	2,34	0
40,38	800	--	--	2,23	10	2,25	0
42,9	822;660	--	--	2,10	6	2,12	0
46,3	842	1,98	11	1,95	22	1,96	0
51,14	755;933;771	--	--	1,78	5	1,80	0
58,44	955;971	1,57	3	1,57	7	1,57	0
59,2	1044;882	1,57	3	1,56	5	1,56	0

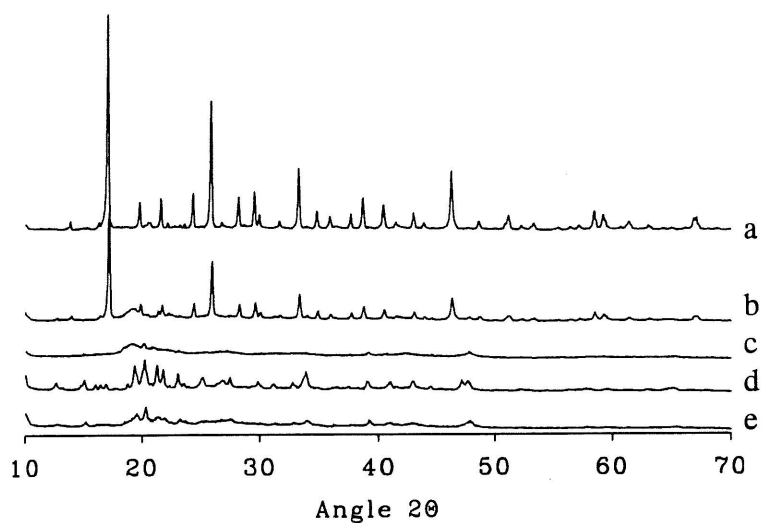


Figure 35. Diffractogrammes des solides précipités par Na_2SO_4 immédiatement après ajustement du $r_{\text{OH/Al}}$ des PACSi. $[\text{Al}]=0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}}=2,4$. (a) PAC, (b) PACSi 0,02, (c) PACSi 0,04, (d) PACSi 0,08, (e) PACSi 0,10.

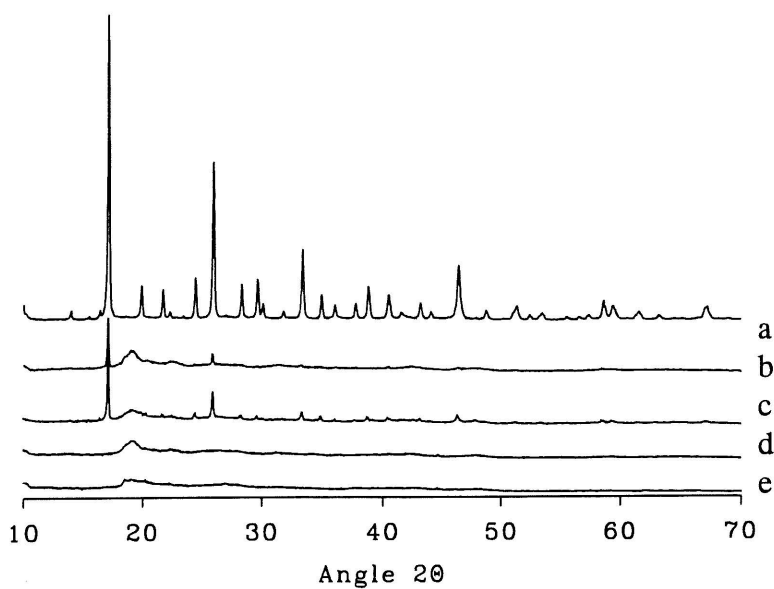


Figure 36. Diffractogrammes des solides précipités par Na_2SO_4 48 heures après ajustement du $r_{\text{OH/Al}}$ des PACSi. $[\text{Al}]=0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}}=2,4$. (a) PAC, (b) PACSi 0,02, (c) PACSi 0,04, (d) PACSi 0,08, (e) PACSi 0,10.

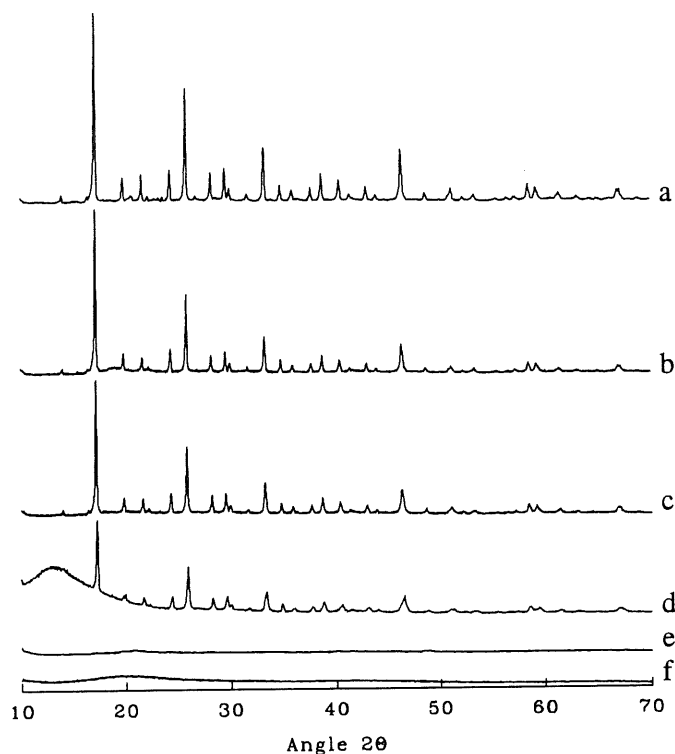


Figure 37. Diffractogrammes des solides précipités par Na_2SO_4 48 heures après ajustement du $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ des PACSO_4 . $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH}/\text{Al}} = 2,4$. (a) PAC, (b) PACSO_4 0,025, (c) PACSO_4 0,05, (d) PACSO_4 0,10, (e) PACSO_4 0,15, (f) PAS.

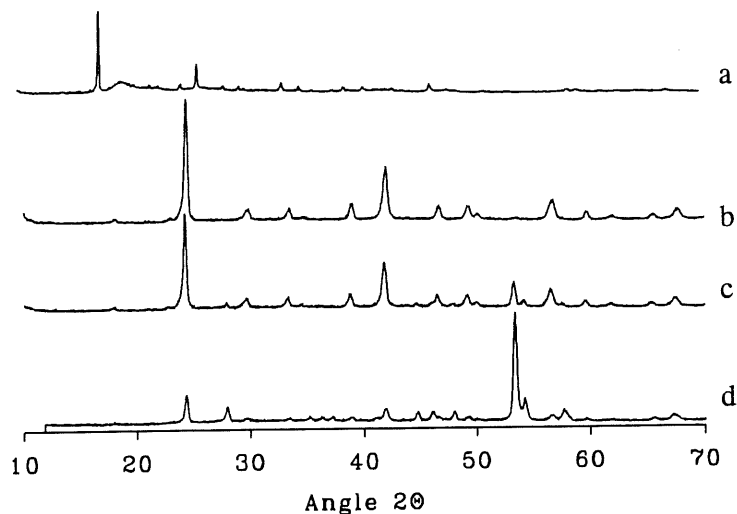


Figure 38. Diffractogrammes des solides précipités par Na_2SO_4 48 heures après ajustement du $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ des PACSiSO_4 . $[\text{Al}] = 0,1 \text{ M}$, $r_{\text{OH}/\text{Al}} = 2,4$. (a) PACSi 0,04, (b) PACSiSO_4 0,025, (c) PACSiSO_4 0,05, (d) PACSiSO_4 0,10.

5.2. Caractérisation physique

5.2.1. Compression osmotique

Les expériences de compression osmotique fournissent des informations fondamentales sur la stabilité thermodynamique d'un système colloïdal, la taille en équivalent monodisperse des particules qui composent le sol, leur charge ainsi que la nature des phases rencontrées lors de l'augmentation de la fraction volumique. Le principe de cette méthode de caractérisation est relativement simple par rapport à d'autres méthodes qui donnent accès aux mêmes informations. Rappelons que le colloïde est contenu dans un tube à dialyse qui est plongé dans une solution de PEG. Puisque la membrane à dialyse a un seuil de coupure de 10-12 kD et que la $\langle MM \rangle$ du PEG est de 35 kD, les seules espèces qui peuvent passer de part et d'autre de la membrane sont les petits colloïdes, les ions et le solvant. Le PEG aura tendance à «tirer» vers lui le solvant, forçant ainsi le rapprochement des particules colloïdales emprisonnées à l'intérieur du tube à dialyse ce qui équivaut à soumettre le sol à une pression osmotique Π . La fonction $\Pi=f(\% \text{ PEG})$ ayant préalablement été déterminée (voir figure 39), il est alors possible de mesurer la fraction volumique ϕ du sol à chaque Π en faisant un extrait sec du retentat à l'équilibre.

Les courbes de compression des quatre sols d'AS alcalins ($r_{Si/(Si+Al)}=0,04, 0,12, 0,91$ et $0,98$) sont rapportées aux figures 40, 41 et 42. L'échelle semi-logarithmique a été choisie afin de mieux détecter toute transition de phase. Les courbes dont les transitions de phase ne sont pas nettes sont divisées par des traits pointillés en trois domaines correspondant à trois phases distinctes observées expérimentalement. Un schéma décrivant l'arrangement des particules pour chacune de ces phases est donné au bas des courbes.

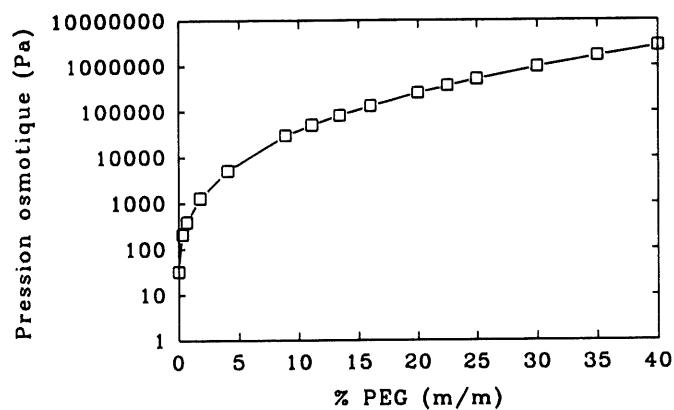


Figure 39. Variation de la pression osmotique induite par le PEG utilisé pour les expériences de compression osmotique.

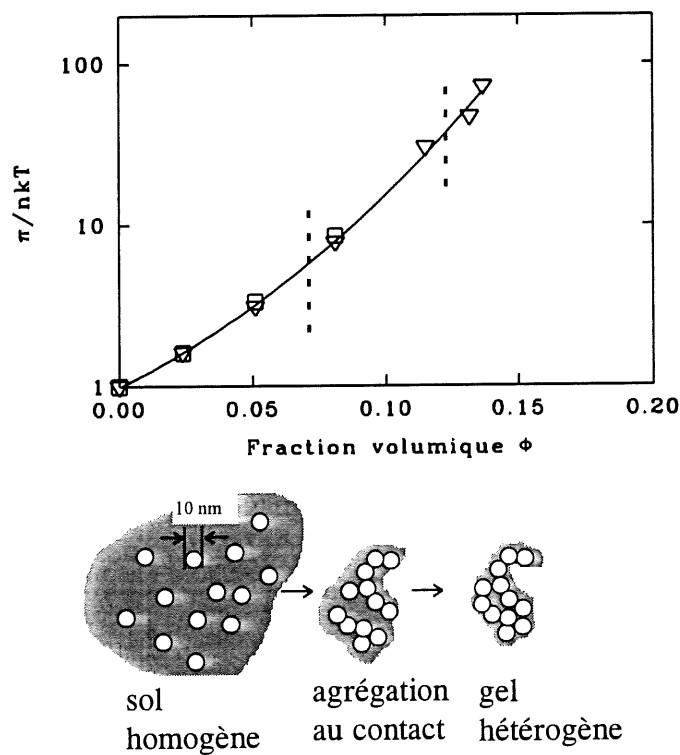


Figure 40. Courbe de compression osmotique à l'équilibre de l'AS 0,04 par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD. ∇ points expérimentaux, \square points simulés par le modèle de Carnahan et Starling (CS). Les domaines des courbes correspondant aux différentes phases schématisées sous le graphe sont délimités par les traits pointillés.

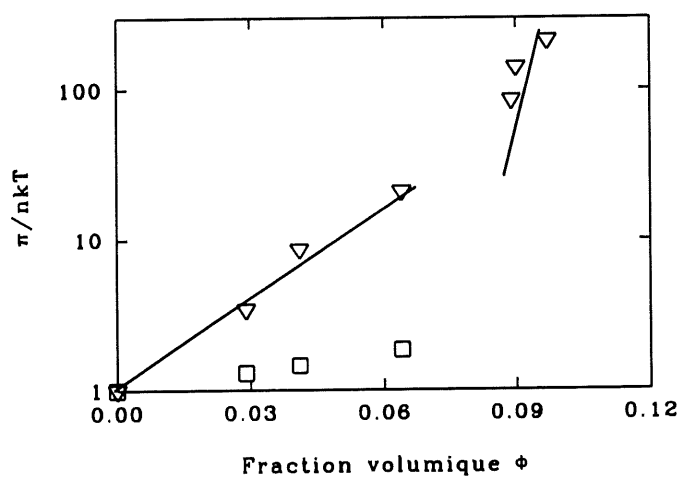
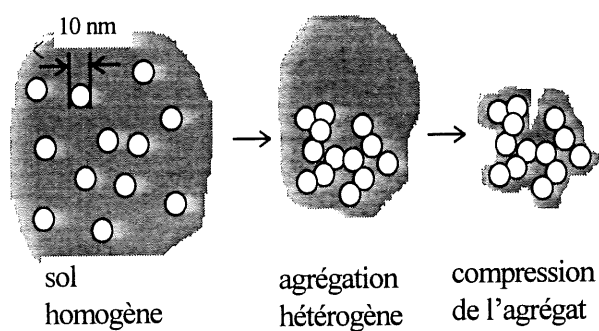
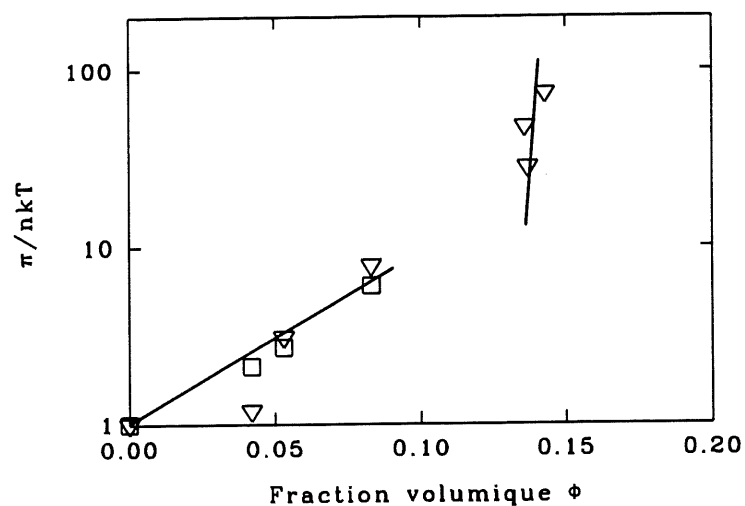


Figure 41a (haut) et 41b (bas). Courbes de compression osmotique à l'équilibre de l'AS 0,12 (haut) et 0,91 (bas) par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD. ∇ points expérimentaux, \square points simulés par CS. Les phases correspondant aux différents domaines des courbes sont schématisées entre les figures.

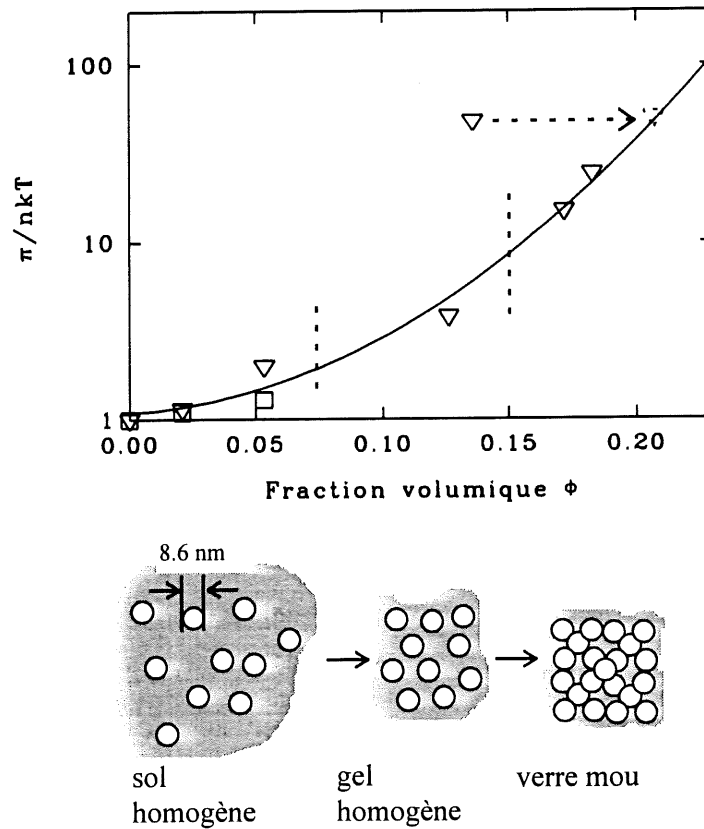


Figure 42. Courbe de compression osmotique à l'équilibre de l'AS 0,98 par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD. ∇ points expérimentaux, \square points simulés par CS. Les domaines des courbes correspondant aux différentes phases schématisées sous le graphe sont délimités par les traits pointillés.

Le premier domaine des courbes correspond à la compression d'un sol colloïdal homogène dont les particules s'approchent les unes des autres jusqu'à une fraction volumique ϕ critique au-delà de laquelle les particules s'agglomèrent. Le sol est transparent jusqu'à cette fraction volumique. Dans le cas des AS 0,12 et 0,91, la fraction volumique critique correspond à la limite à partir de laquelle les forces attractives deviennent supérieures aux forces répulsives. Les particules de ces AS forment des agrégats qui sont détectables par une augmentation subite de turbidité. Il y a alors séparation de phase, *i.e.* que les agrégats formés sédimentent.

Le deuxième domaine des courbes de compression des AS 0,12 et 0,91 prend la forme d'un plateau au long duquel le surnageant dans le tube à dialyse passe dans le PEG. Au troisième domaine, l'augmentation de Π sert à comprimer un incompressible (agrégat); ϕ change peu malgré une augmentation importante de Π . Bien que rien ne le laisse croire, les domaines de compression de l'AS 0,04 peuvent essentiellement être décrits de la même façon. Les différences dans la forme des courbes de compression seront expliquées au chapitre 6. L'hypothèse d'une transition de phase dans ces systèmes est appuyée par l'observation visuelle des tubes à dialyse (apparition subite de la turbidité) et par l'allure des courbes de compression sur une échelle normale. En effet, l'allure des courbes sur une échelle normale pour les AS 0,04, 0,12 et 0,91 est caractéristique de systèmes subissant une transition de phase (145) et peut être interprétée ainsi sans équivoque. L'échelle semi-logarithmique est toutefois plus appropriée puisqu'elle permet mieux de mettre l'emphasis sur chacun des domaines.

Contrairement aux trois premiers systèmes, l'AS 0,98 (figure 42) est un système pour lequel la répulsion prédomine sur l'attraction peu importe la distance interparticulaire car sa courbe de compression est typique d'un tel système répulsif (139,140). Dans ce cas, la compression du sol donne lieu à la formation d'un gel caractérisé par un indice de réfraction homogène. Lorsque les particules sont davantage rapprochées sous l'effet d'une pression croissante, un verre est obtenu.

Le retentat des trois premiers AS (0,04, 0,12 et 0,91) soumis à une forte compression se présente sous l'aspect d'une pâte blanche, dure et opaque alors que celui de l'AS 0,98 prend la forme d'un verre mou, cassant et transparent. Le point expérimental aberrant à la figure 42 est explicable par un mauvais assèchement du tube à dialyse avant d'en extraire le retentat. La quantité d'AS retenue étant relativement faible dans ce cas, une trace d'eau recueillie par inadvertance en même temps que le retentat peut avoir une conséquence importante sur ϕ .

En plus des points expérimentaux, on retrouve aussi sur les courbes de compression les points calculés par le modèle de Carnahan-Starling (CS) (équation [3-20]). Ce modèle a initialement été conçu pour simuler la répulsion de sphères monodisperses dans les fluides denses (143). Cependant, pour des particules chargées, le volume de la couche de contre-ions qui se développe à leur surface doit être considéré lors du calcul de la fraction volumique ϕ . Une méthode de calcul mise au point par le Dr J. Persello (communication personnelle) pour la silice colloïdale adapte le modèle de CS aux sphères chargées et permet de calculer la ϕ d'un sol soumis à une pression osmotique Π connue selon un équilibre de Donnan à partir de la force ionique du dialysat à l'équilibre et de la charge effective des particules (Communication personnelle, J. Persello). N'ayant pas participé à la mise au point de ce modèle, les points simulés par ce modèle seront rapportés ici sans que la méthode de calcul ne soit plus approfondie. La force ionique du dialysat a été déduite à partir du pH du PEG après compression. L'analyse élémentaire du PEG par ICP révèle une force ionique du même ordre de grandeur. Le modèle de CS a ici été utilisé comme un outil thermodynamique afin de déduire la charge effective z_{eff} qui permette de représenter les résultats expérimentaux le mieux possible. Puisque ce modèle n'est valide que pour un système non agrégé, seuls les points associés au premier domaine des courbes sont présentés.

Les résultats d'analyse du retentat et du dialysat obtenus après compression des AS par le PEG 12,5% sont groupés au tableau 18. On y trouve aussi les diamètres en équivalent monodisperse des particules élémentaires retenues calculés d'après l'équation [3-19].

Il est par ailleurs possible de tracer un diagramme de phase Si/(Si+Al) vs ϕ à partir des courbes de compression et de l'observation à l'équilibre (environ quatre semaines) des nombreux AS synthétisés (voir tableaux 8 et 9, chapitre 4). Les diagrammes de phase des systèmes d'AS aux deux degrés d'alcalinité ($r_{Na2O/(SiO2+AlO2)}=0,31$ et 1,25) sont donnés aux figures 43 et 44.

Tableau 18. *Caractérisation chimique du dialysat et du retentat des AS alcalins soumis à une compression osmotique par du PEG 12,5%.*

Si/(Si+Al) initial	Si/(Si+Al) dialysat	Si/(Si+Al) retentat	Si/Al retentat	% Al dialysat (mol/mol)	% Si dialysat (mol/mol)	% AS retenu (m/m)	2r (nm)
0.04	0.01	0.42	5 Si/7 Al	91	24	5	11
0.12	0.02	0.45	5 Si/6 Al	47	13	18	12
0.91	0.94	0.70	7 Si/3 Al	19	27	23	12
0.98	0.99	0.78	7 Si/2 Al	9	34	7	8.6

Les domaines des diagrammes de phases à $\phi=0$ ont été déterminés selon que les systèmes aux différents $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ se présentent sous la forme d'une phase fluide, de deux phases (solide-fluide) ou d'une phase solide à l'équilibre. Les courbes de compression des quatre AS ont été utilisées afin d'établir les frontières respectives des domaines de chaque phase selon la fraction volumique. Sur les figures 43 et 44, les points pleins sont des points expérimentaux pertinents et les points vides sont des points estimés. Afin de simplifier la présentation des résultats, la fraction volumique initiale des sols a été établie à zéro peu importe leur $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$.

Les PASS, PAC et quelques dérivés (PACSi 0,04, PACSO₄ 0,05 et PACSiSO₄ 0,05) ont aussi été soumis à la compression osmotique par le PEG afin de déterminer la stabilité de ces systèmes et la taille des particules qui les composent. La compression osmotique des PAC et PACSi 0,04 n'ayant révélé aucune présence de particules suffisamment grosses pour être retenues dans le tube à dialyse, les courbes de compression ne sont pas présentées. La courbe du PACSO₄ est présentée à la figure 45 et celles du PACSiSO₄ et PASS sont regroupées à la figure 46. Dans tous les cas, le retentat soumis à une compression intermédiaire prend la forme d'un gel transparent alors qu'à compression élevée, il devient un verre souple mais cassant et transparent. Déterminé la même façon que pour les AS, le diamètre en équivalent

monodisperse des particules retenues par la membrane est de 10, 12 et 14 nm pour les PACSO_4 0,05, PACSiSO_4 0,05 et PASS, respectivement.

Les résultats de simulation par le modèle de CS ne sont pas présentés étant donné la grande différence qui existe entre la force ionique déterminée par le pH du dialysat et celle déterminée par analyse élémentaire après compression. Un travail approfondi en ce domaine serait nécessaire afin de rationaliser les résultats de simulation par CS.

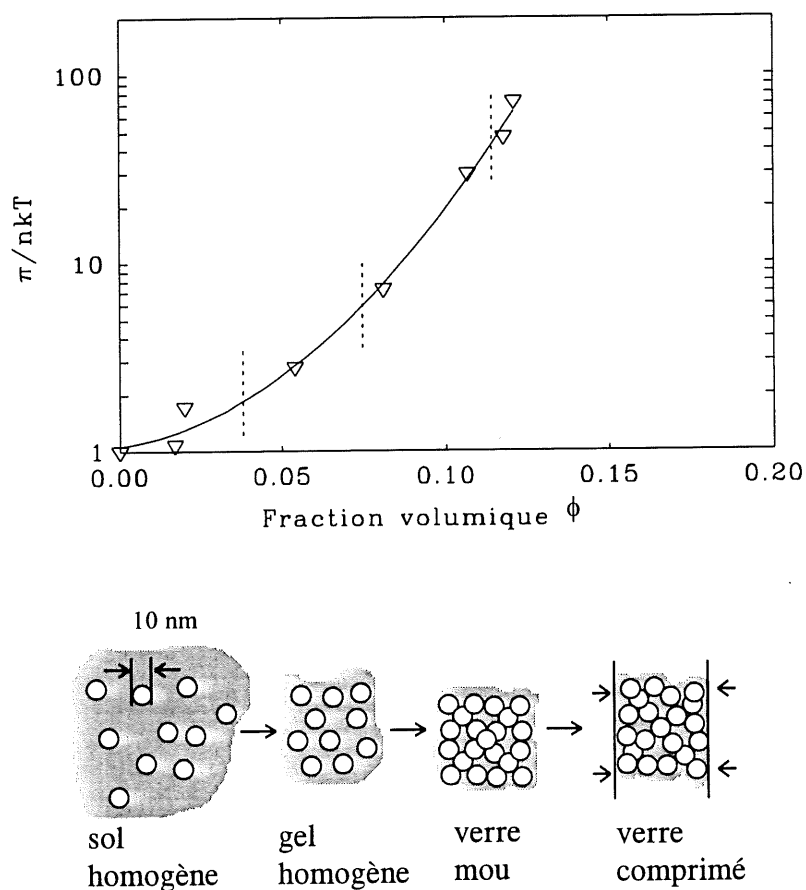


Figure 45. Courbe de compression osmotique à l'équilibre du PACSO_4 0,05 par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD. Les domaines des courbes correspondant aux différentes phases schématisées sous le graphe sont délimités par les traits pointillés.

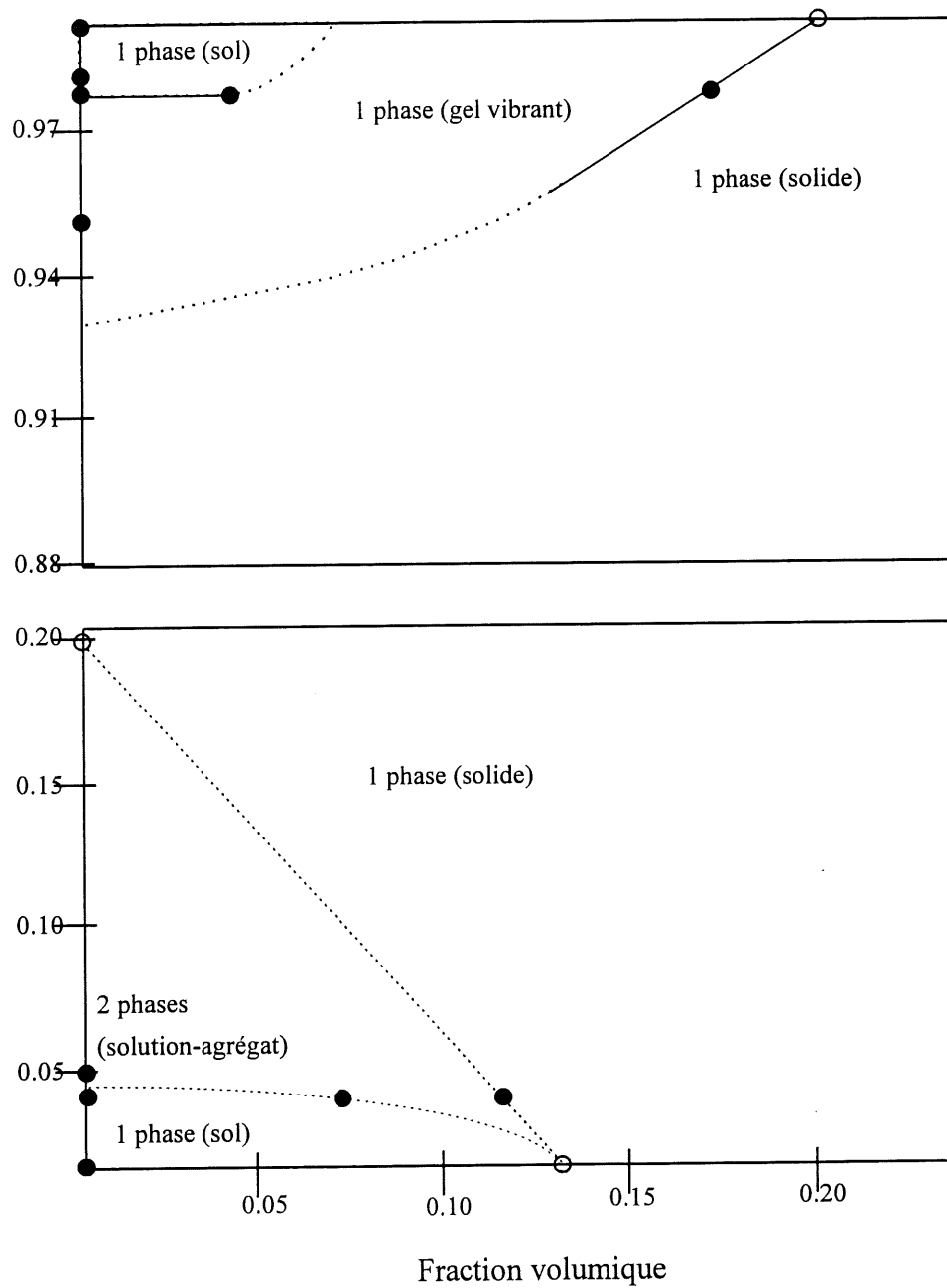


Figure 43. Diagramme de phases du système AS $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}=0,31$. ● points expérimentaux, ○ points estimés, trait pointillé; limites approximatives des domaines.

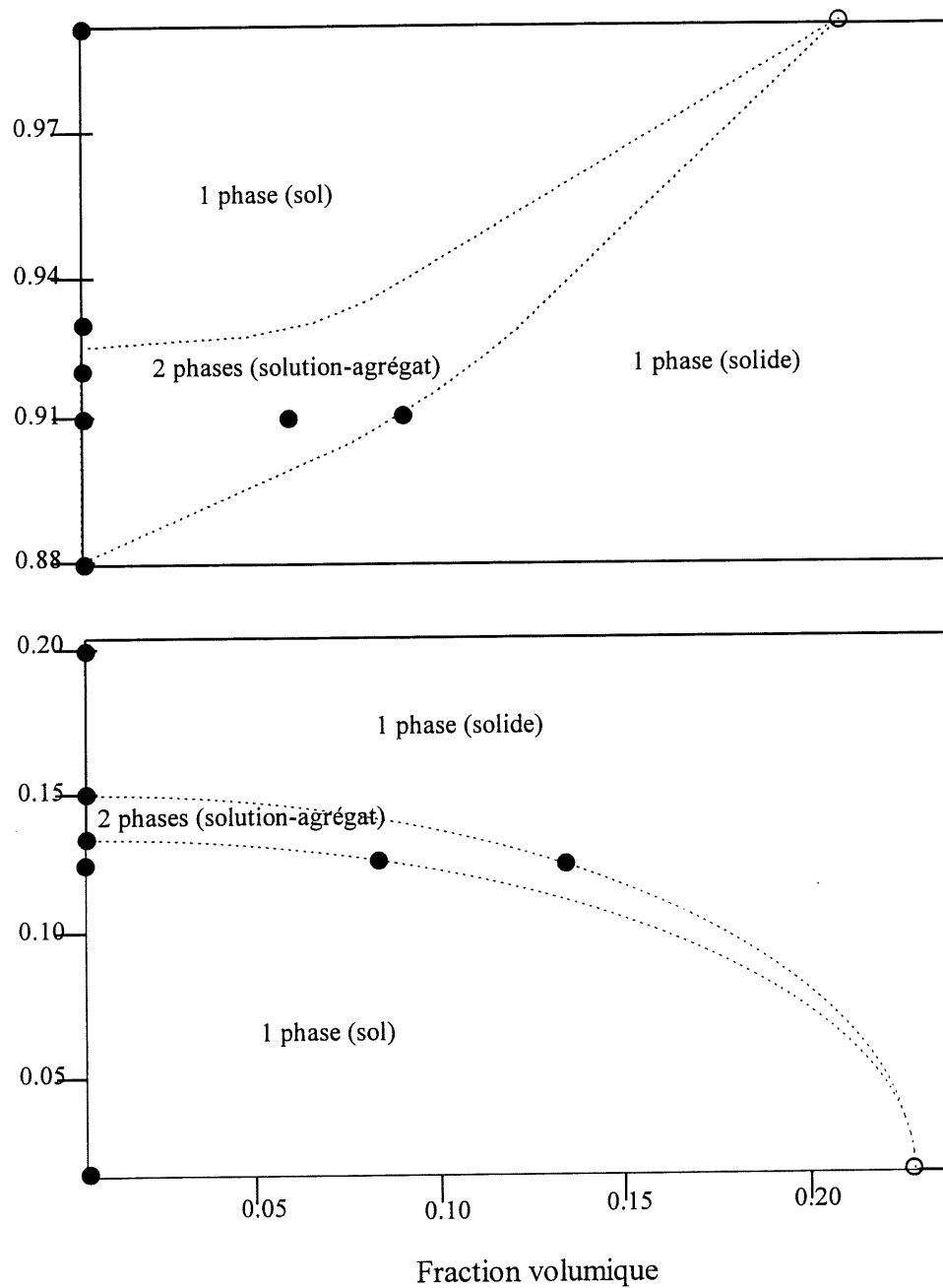


Figure 44. Diagramme de phases du système AS $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}=1,25$. ● points expérimentaux, ○ points estimés. Traits pointillés: limites approximatives des domaines.

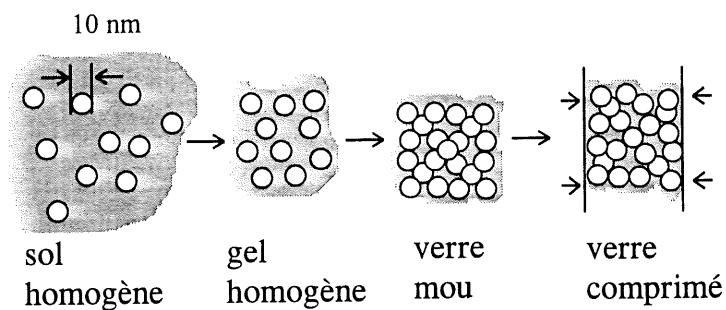
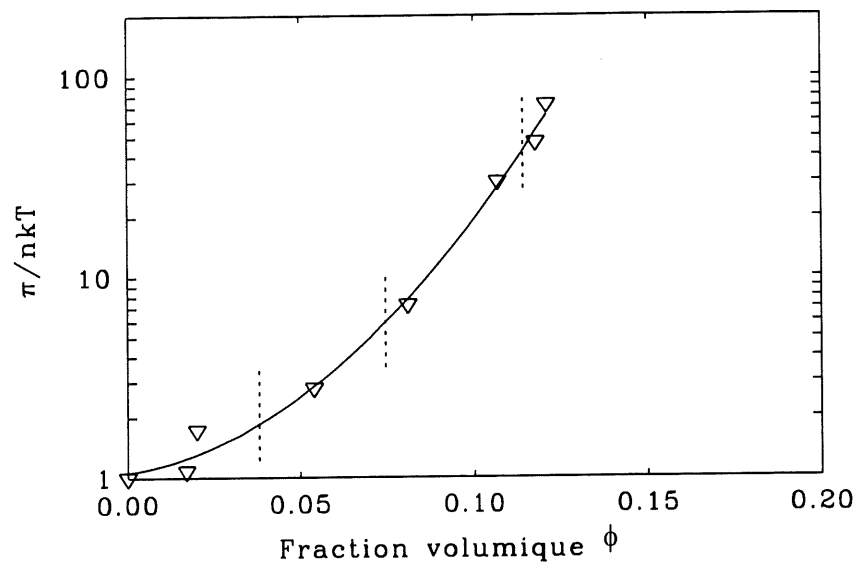


Figure 45. Courbe de compression osmotique à l'équilibre du PACSO₄ 0,05 par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD. Les domaines des courbes correspondant aux différentes phases schématisées sous le graphe sont délimités par les traits pointillés.

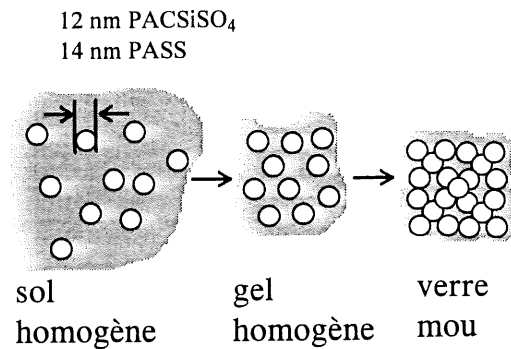
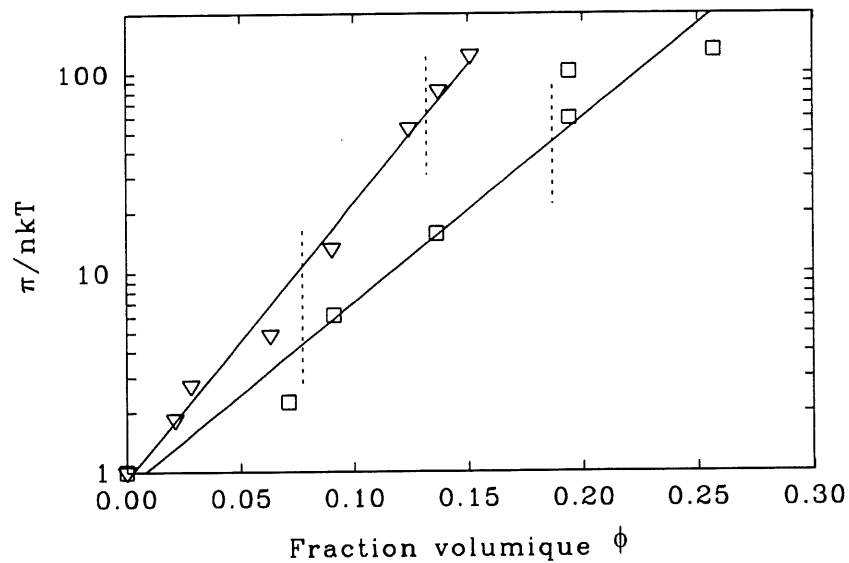


Figure 46. Courbes de compression osmotique à l'équilibre ∇ du PACSiSO₄ 0,05 et \square du PASS par du PEG $\langle MM \rangle = 35$ kD. Les domaines des courbes correspondant aux différentes phases schématisées sous le graphe sont délimités par les traits pointillés.

5.2.2. L'ultrafiltration

L'utilisation de l'UF à sec comme méthode de caractérisation a nécessité un travail préalable afin d'établir le protocole expérimental le mieux adapté à la nature des agents flocculants qui, rappelons-le, ne peuvent pas être dilués sans changer considérablement leurs propriétés. Les résultats présentés dans la première partie de cette section concernent la mise au point du

protocole expérimental et dans la deuxième partie sont présentés les résultats d'UF des PASS, PAC et dérivés.

5.2.2.1. Mise au point de la méthode

À partir de données fournies par Amicon, les courbes de rejet en fonction de la masse molaire (MM) peuvent être tracées pour chaque membrane (figure 47). La MM moyenne équivalente des particules retenues par une membrane est évaluée en tenant compte du fait que des particules plus petites que la grosseur nominale sont également retenues. La dérivée des courbes de la figure 47 montre que la membrane YM 30 (par exemple) retient 1% des molécules de 15 kD. Lors de l'UF successive sur des membranes de plus en plus sélectives, la membrane YM 30 reçoit le perméat de la membrane précédente lequel est constitué de particules plus petites que 100 kD. Ainsi, la plage de MM retenues sur la membrane va de 15 kD à 100 kD. Puisque la distribution des particules contenues dans cet intervalle est inconnue, une distribution Gaussienne a été présumée avec une moyenne de $(100 \text{ kD} - 15 \text{ kD})/2 + 15 \text{ kD} = 57,5 \text{ kD}$. Cette MM sera désignée comme MM attribuée à la membrane YM 30. D'une part, cette méthode de calcul surestime probablement la MM attribuée au perméat de la dernière membrane (YM 10 ou YM 1 selon le cas). D'autre part, elle en surestime assurément le poids statistique car tout l'Al(III) qui passe cette membrane ne se trouve pas uniquement sous forme colloïdale. Une partie importante de l'Al(III) dans le perméat provient des différents ions (monomères et oligomères, voir figure 29 a) qui ne devraient pas être considérés lors de l'évaluation de la distribution de masse des colloïdes mais qui ne peuvent pas en être différenciés lors de l'analyse élémentaire. Ces considérations ne sont toutefois pas importantes pour la comparaison relative des distributions de masse d'un produit par rapport à un autre.

Bien sûr, cette MM attribuée est une MM relative aux protéines généralement utilisées pour l'étalonnage des membranes. L'interprétation des résultats d'UF pour un hydroxyde d'Al

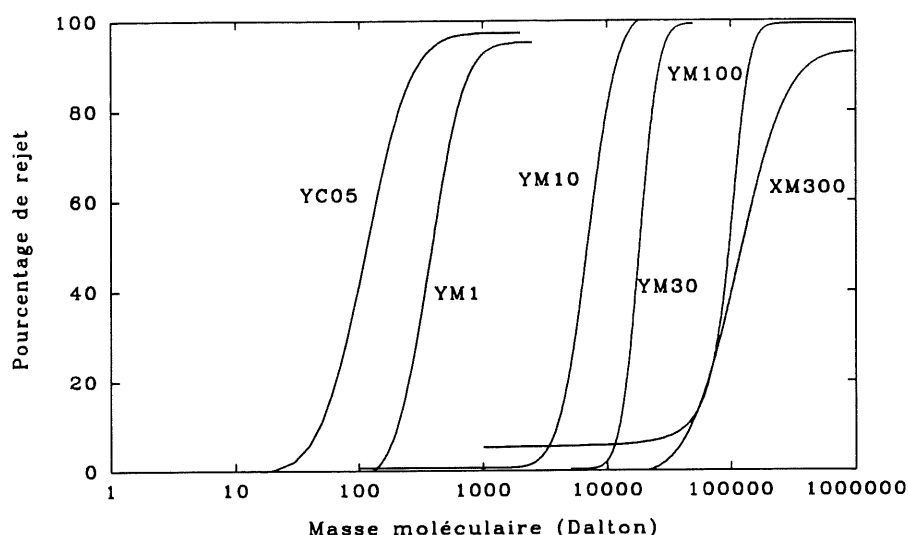


Figure 47. *Caractéristiques de réjection des membranes d'UF de type YM. Courbes tracées à partir de données fournies par Amicon.*

s'en voit limitée. Pour contourner cette limitation, une corrélation entre le rayon hydrodynamique (a_H) et la MM a été établie à partir de données fournies par Amicon, Spectra-por et à partir de données sur le rayon de Stokes de protéines de MM connues (figure 48). À partir de cette corrélation, un rayon correspondant a été calculé pour chaque MM attribuée. Les caractéristiques des membranes utilisées sont rassemblées au tableau 19.

Les solutions d'alun (2.0M et 0.02M Al) étant constituées à 100% de l'ion Al^{3+} , le soluté ne devrait pas être retenu par aucune des membranes utilisées puisque leur coefficient de rejet observé (σ_o) est nul pour des ions de cette dimension (voir figure 47). Toutefois, une fraction d' $Al(III)$ soluble (Al^{3+}) est absorbée par la membrane et ne peut être lavée lors de l'UF à sec (voir tableau 20). Ces expériences d'UF ont donc été utilisées afin de quantifier la fraction

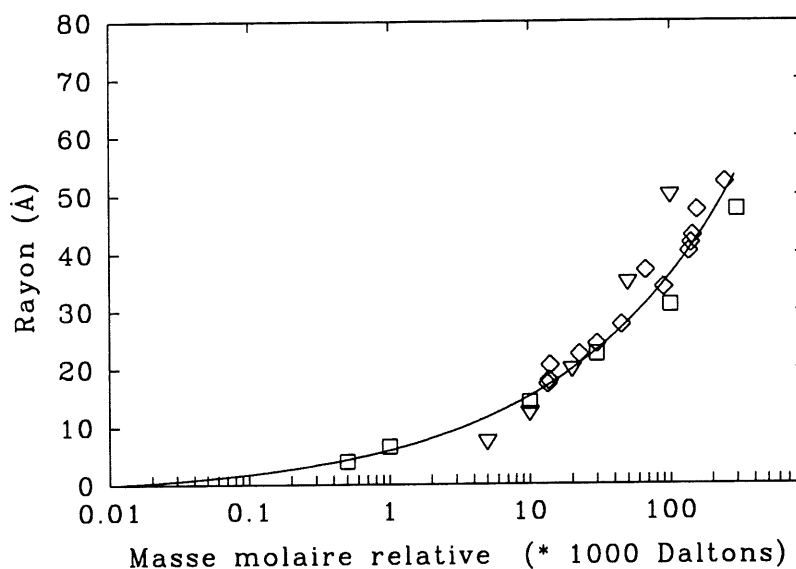


Figure 48. *Corrélation entre la masse molaire et le rayon hydrodynamique a_H des protéines utilisées comme référence pour étalonner les membranes d'UF. \square données fournies par Amicon, ∇ données fournies par Spectra-por, \diamond données fournies par Amicon.*

Tableau 19. *Caractéristiques des membranes utilisées*

type de membrane	caractère polaire	seuil de coupure (*1000 D)	$\langle MM \rangle$ attribuée (*1000 D)	rayon correspondant Å
XM 300	modérément hydrophile	300	390	59,3
YM 100	hydrophile	100	375	58,5
YM 30	hydrophile	30	57,5	28,2
YM 10	hydrophile	10	16,1	17,9
YM 1	hydrophile	1	5,1	11,7

d'Al(III) soluble retenue par les membranes de type YM 300, 100, 30 et 10. Lorsque les PASS, PAC et dérivés sont filtrés, cette fraction est soustraite de la fraction totale de l'Al(III) retenue afin d'obtenir seulement l'Al(III) colloïdal rejeté par la membrane pour des raisons stériques. Comme première approximation, la fraction d'Al(III) absorbée par chaque membrane a été redistribuée par pondération. Tous les résultats présentés ont été corrigés de cette façon.

Tableau 20. *Fractions d'Al retenue par les différentes membranes lors de l'UF à sec des solutions d'Al₂(SO₄)₃.*

Type de membrane	⟨MM⟩ attribuée (*1000 D)	alun 2,0M Al retenu ±0,05 p=0,95	alun 0,02M Al retenu ±0,05 p=0,95
YM 300	390	0,02	0,01
YM 100	375	0,01	0,01
YM 30	57.1	0,01	0,01
YM 10	16.1	0,01	0,02
YM 10 ^a	< 16,1 ^a	1,01 ^a	0,98 ^a

(a) perméat de la membrane YM 10

Selon qu'un nouvel échantillon de PASS est filtré par chaque membrane ou que le même échantillon de PASS est successivement filtré par des membranes de plus en plus sélectives, la distribution de masse varie. La figure 49 illustre l'effet de la méthode d'UF sur la distribution de masse. Les barres d'erreur correspondent à une probabilité statistique de 95%. L'incertitude sur les valeurs expérimentales est d'environ ±5% ce qui est acceptable considérant tous les paramètres non contrôlés lors de l'UF à sec. Selon qu'un nouvel échantillon de PASS soit filtré par chaque membrane ou que le même échantillon soit filtré par toutes les membranes, la distribution de masse varie. La deuxième méthode d'UF donne une distribution plus large, ce qui facilite l'analyse des données. Par ailleurs, des résultats

non présentés montrent que cette méthode donne une distribution qui peut être convenablement calculée à partir d'une loi statistique de type log-normale. Pour ces raisons, cette méthode a été retenue comme méthode de référence pour comparer les distributions de masse des PASS, PAC et dérivés.

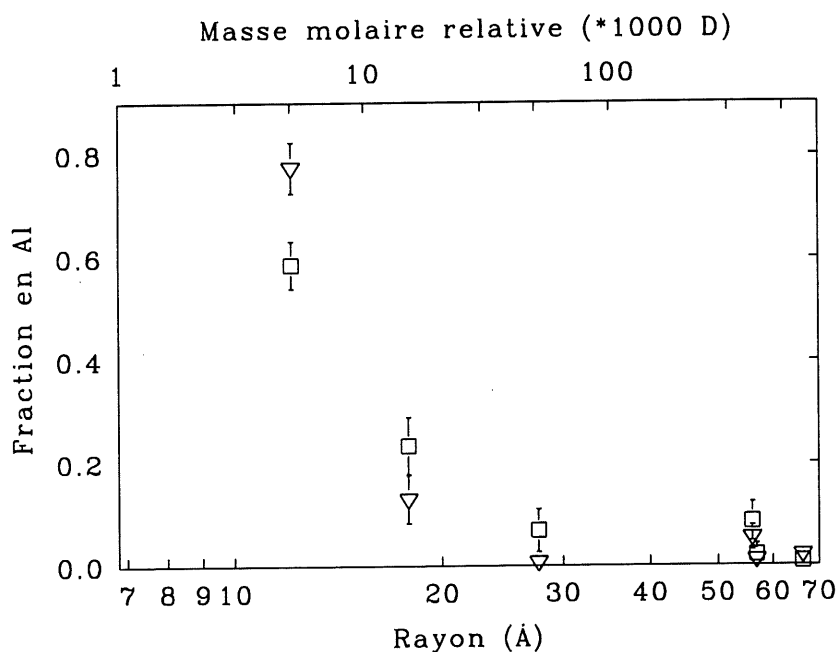


Figure 49. Comparaison de deux méthodes d'UF à sec d'un PASS 2,0 M Al. ∇ Un nouvel échantillon de PASS pour chaque membrane (moyenne sur quatre essais d'UF), \square un même échantillon de PASS pour toutes les membranes (moyenne sur 6 essais d'UF). Barres d'erreur pour $p=0,95$.

5.2.2.2. Ultrafiltration des PASS, PAC et dérivés

Afin d'alléger la présentation des résultats d'UF, les barres d'erreurs ont été omises mais il est bon de garder à l'esprit que l'incertitude des points est de $\pm 5\%$ à $p=0,95$. Les courbes

tracées sur les figures ne sont qu'indicatives. Rappelons que le % en Al correspondant au plus petit rayon (ou MM) est très certainement surestimé.

Selon la figure 50, 80% de l'Al du PAC est présent dans des espèces ayant un $a_H \leq 5\text{\AA}$. Dans des conditions similaires ($\sim 1\text{ M Al}$ et $r_{\text{OH/Al}}=2$), Singhal et Keefer (34) ont détecté par DXPA la présence de particules de $a_H \leq 4.8\text{\AA}$. Il n'est donc pas surprenant qu'aucun colloïde n'ait été retenu par la membrane à dialyse lors de la compression osmotique. L'ajout de SiO_2 augmente de façon significative la taille des colloïdes (voir tableau 21). Les $\langle \text{MM} \rangle$ en nombre ($\langle \text{MM} \rangle_n$) et en masse ($\langle \text{MM} \rangle_m$) sont calculées à partir des différents moments. Les rayons moyens correspondants sont calculés à partir de la corrélation entre la MM et a_H établie à la figure 48. Par ailleurs, plus le $r_{\text{Si/Al}}$ moyen des PACSi augmente, plus la distribution des espèces qui contiennent SiO_2 se déplace vers des rayons de particule croissants (figure 51).

La figure 52 montre le $r_{\text{Si/Al}}$ des fractions obtenues par UF des divers agents flocculants. Il est bon de garder à l'esprit que le $r_{\text{Si/Al}}$ est un rapport moyen mesuré à partir de l'Al total, i.e. l'Al dans l'AS et/ou l'Al des monomères et oligomères (selon le cas) et/ou l'Al des particules d'hydroxyde d'Al. Plus le $r_{\text{Si/(Si+Al)}}$ de l'AS alcalin augmente, plus la proportion d'AS qui se retrouve dans les fractions de particules de $a_H=20\text{\AA}$ augmente. La proportion de particules $\text{AS} \leq 5\text{\AA}$ est pratiquement nulle par rapport aux espèces solubles. Par ailleurs, le $r_{\text{Si/Al}}$ des espèces de $a_H > 20\text{\AA}$ pourrait être un artéfact dû à la méthode d'UF. En effet, la faible quantité d'Al retenue reflète probablement une aliquote plus ou moins homogène de l'échantillon filtré dont une partie serait restée absorbée dans la membrane car la coïncidence entre les $r_{\text{Si/Al}}$ de ces espèces et le $r_{\text{Si/Al}}$ moyen des PACSi respectifs est trop grande pour n'être due qu'au hasard. Le pourcentage d'Al retenu sur les membranes YM 300 (voir figure 50) n'étant pas significatif, le $r_{\text{Si/Al}}$ des particules de $a_H > 20\text{\AA}$ ne l'est pas plus.

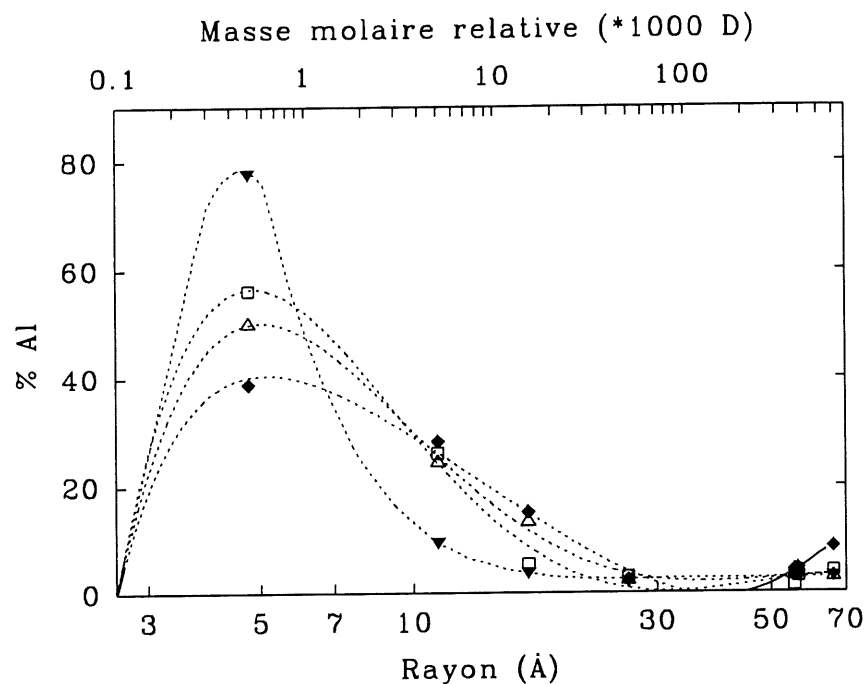


Figure 50. *Distribution de l'Al(III) dans les PACSi concentrés. $[Al] \approx 2,5$ M, $r_{OH/Al} \approx 1,5$. ▼ PAC, □ PACSi 0,04, △ PACSi 0,08, ◆ PACSi 0,10.*

Tableau 21. *Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSi.*

	$\langle MM \rangle_n \pm 1$ p=0.95	$\langle MM \rangle_m \pm 15$ p=0.95	$\langle a_H \rangle_n \pm 2$ p=0.95
	(*1000 D)	(*1000 D)	(Å)
PAC	14	250	19
PACSi 0,04	21	316	22
PACSi 0,08	30	325	25
PACSi 0,10	39	334	27

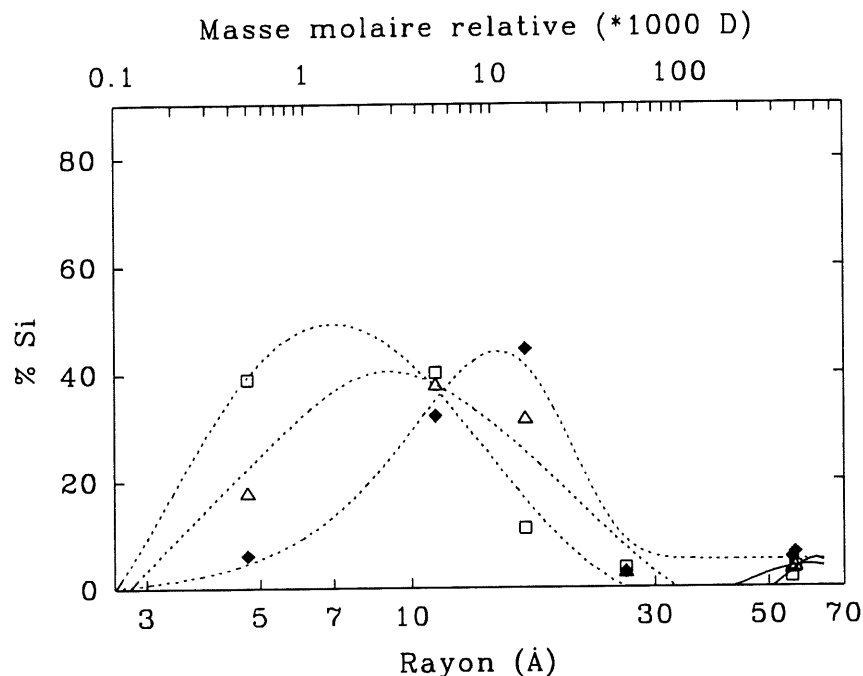


Figure 51. *Distribution de SiO_2 dans les PACSi concentrés. $[\text{Al}] \approx 2,5 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}} \approx 1,5$. \square PACSi 0,04, \triangle PACSi 0,08, \blacklozenge PACSi 0,10.*

Selon la figure 53, le SO_4 affecte aussi la distribution en Al des espèces présentes (voir tableau 22). La différence entre $\langle a_H \rangle_n$ du PACSO_4 0,05 déterminé par UF et le rayon a des particules déterminé par compression osmotique vient du fait qu'en compression osmotique, seules les particules retenues par la membrane sont considérées, alors qu'en UF, la distribution de toutes les espèces est prise en compte lors du calcul de $\langle a_H \rangle_n$. Bien que la méthode de calcul de $\langle a_H \rangle_n$ en surestime probablement la valeur réelle, le rayon calculé est assurément plus représentatif de la valeur réelle que ne l'est le rayon déterminé par compression osmotique. Par ailleurs, la comparaison entre les deux rayons obtenus par ces méthodes est compliquée par l'effet du vieillissement; les échantillons de PACSO_4 ,

PACSiSO₄ et PASS ont été analysés par compression osmotique environ un an après leur synthèse alors qu'ils ont été analysés par UF moins de deux semaines après.

Il suffit de peu de SO₄ pour élargir la distribution et augmenter $\langle a_H \rangle_n$ mais l'augmentation de 0,025 à 0,94 du $r_{SO_4/Al}$ moyen des PACSO₄ a peu d'effet sur $\langle a_H \rangle_n$. Par contre, le $r_{SO_4/Al}$ moyen a une influence certaine sur la distribution du SO₄ (figure 54). Plus le $r_{SO_4/Al}$ moyen augmente, plus le SO₄ se concentre dans les fractions associées aux particules de $a_H < 5\text{\AA}$. L'UF des PACSO₄ donne lieu à la formation d'un gel à la surface des membranes YM 10 et YM 1 d'aspect similaire à celui observé par compression osmotique du PACSO₄.

À la figure 55, on remarque que le $r_{SO_4/Al}$ des espèces présentes dans les PACSO₄ passe par un maximum associé aux particules dont $a_H = 20\text{\AA}$. Par contre, la distribution du $r_{SO_4/Al}$ des espèces présentes dans le PAS est différente de celle qu'on retrouve chez les PACSO₄ et passe plutôt par un minimum à cette valeur de a_H .

Étant donné le faible % en Al des espèces du PAS ayant un $a_H > 20\text{\AA}$, il serait hasardeux de tenter une explication sur leur $r_{SO_4/Al}$ très élevé (plus élevé que ne l'autorise la simple balance de charge!).

Contrairement à ce qui est observé avec les PACSO₄, le $r_{SO_4/Al}$ moyen des PACSiSO₄ a une influence sur la distribution de masse de l'Al de ces derniers (figure 56). Cette influence se répercute sur $\langle a_H \rangle_n$. Mis à part pour PASS, $\langle a_H \rangle_n$ augmente en fonction du $r_{SO_4/Al}$ moyen des PACSiSO₄ (voir tableau 23). Le $r_{SO_4/Al}$ moyen a aussi un effet sur la distribution de SiO₂; moins de 20% du SiO₂ passe la membrane YM 1 lors de l'UF des PACSiSO₄ alors que 40% du SiO₂ passe cette membrane lors de l'UF du PACSi 0,04 (figure 57). En comparant les figures 54 et 58, il semble que la présence de SiO₂ affecte la distribution de SO₄. Le SO₄ a tendance à diminuer le $r_{Si/Al}$ des particules de $20\text{\AA} > a_H > 10\text{\AA}$ et à augmenter celui des

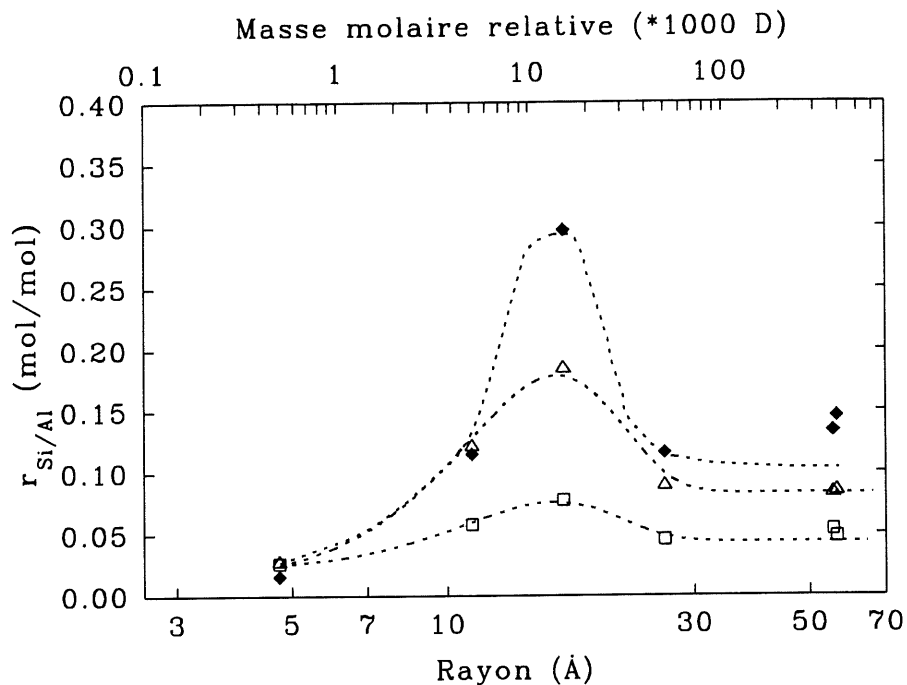


Figure 52. Distribution du $r_{Si/Al}$ dans les PACSi concentrés. $[Al] \approx 2,5 M$, $r_{OH/Al} \approx 1,5$. \square PACSi 0,04, Δ PACSi 0,08, \blacklozenge PACSi 0,10.

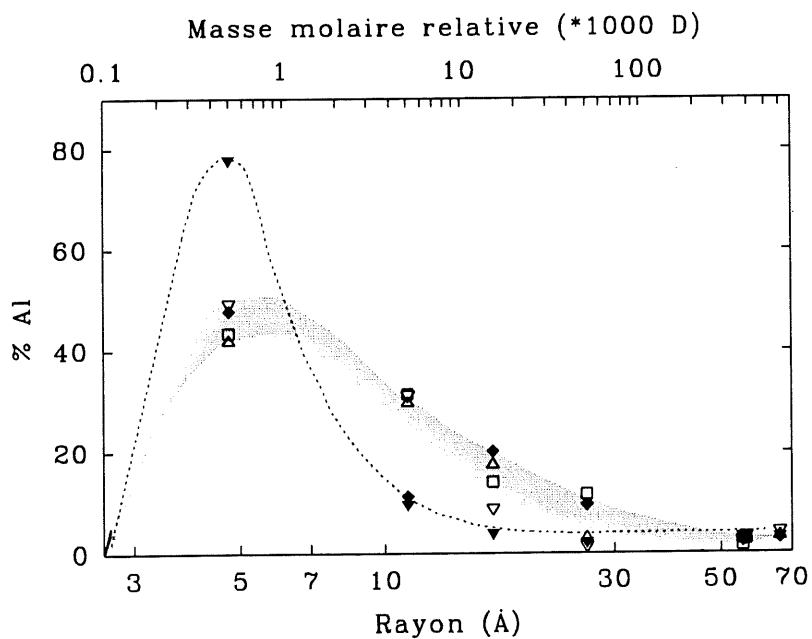


Figure 53. Distribution de l'Al(III) dans les PACSO₄ concentrés. $[Al] \approx 2,5 M$, $r_{OH/Al} \approx 1,5$. \blacktriangledown PAC, \blacklozenge PACSO₄ 0,025, Δ PACSO₄ 0,05, \square PACSO₄ 0,10, ∇ PAS.

Tableau 22. *Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSO₄.*

	$\langle MM \rangle_n \pm 1 \text{ p}=0.95$	$\langle MM \rangle_m \pm 15 \text{ p}=0.95$	$\langle a_H \rangle_n \pm 2 \text{ p}=0.95$
	(*1000 D)	(*1000 D)	(Å)
PAC	14	250	19
PACSO ₄ 0,025	26	251	23
PACSO ₄ 0,05	25	296	23
PACSO ₄ 0,10	29	276	24
PAS	27	329	24

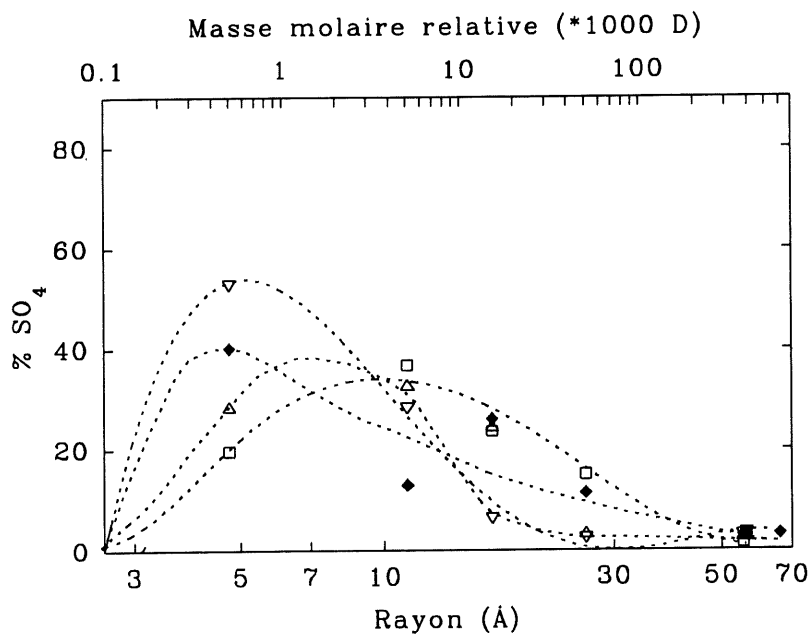


Figure 54. *Distribution de SO₄ dans les PACSO₄ concentrés. [Al]≈2,5 M, $r_{OH/Al}$ ≈1,5. □ PACSO₄ 0,025, Δ PACSO₄ 0,05, ◆ PACSO₄ 0,10, ▽ PAS*

particules de $a_H \approx 30 \text{ \AA}$ (figure 59). Le SiO_2 affecte considérablement le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ des espèces présentes dans le PASS par rapport à celui du PAS (figure 60). Par contre, en comparant les figures 60 et 55 on observe une insensibilité du $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ moyen des PACSiSO_4 par rapport au SiO_2 .

Par ailleurs, les $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ des particules présentes dans les fractions du PASS isolées par UF sont directement fonction des $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ déterminés par titrage de ces fractions de telle manière que la somme des charges est nulle à l'intérieur des bornes délimitées par les incertitudes expérimentales. Il est alors possible d'avancer la formule empirique moyenne de chacune des fractions du PASS dont $\langle a_H \rangle_n > 5 \text{ \AA}$ (voir tableau 24).

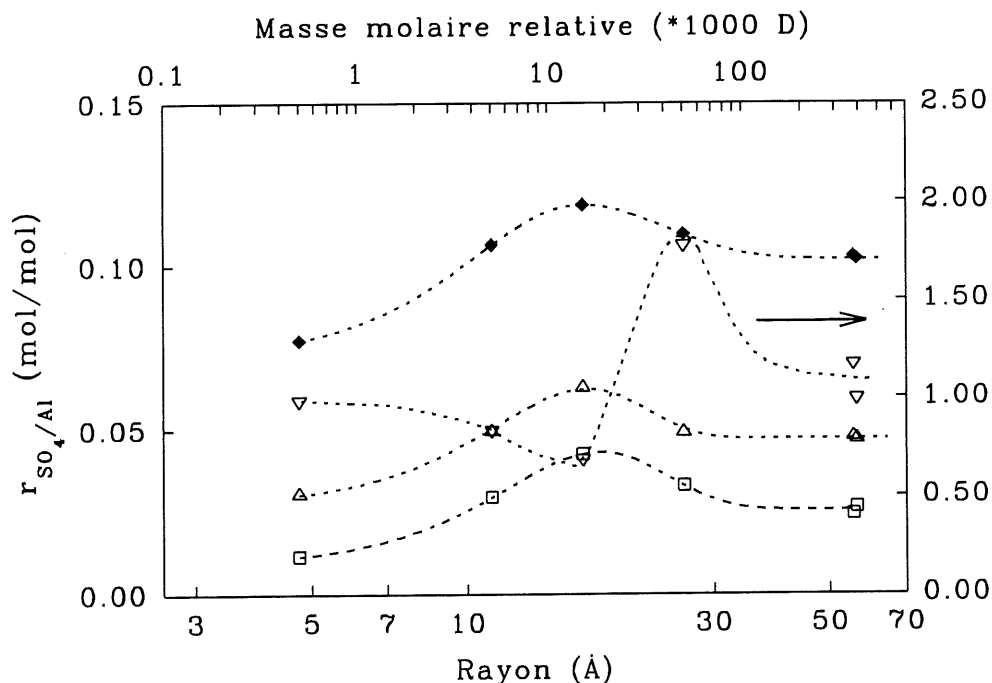


Figure 55. Distribution du $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ dans les PACSO_4 concentrés. $[\text{Al}] \approx 2,5 \text{ M}$, $r_{\text{OH}/\text{Al}} \approx 1,5$. □ PACSO_4 0,025, Δ PACSO_4 0,05, ◆ PACSO_4 0,10, ▽ PAS.

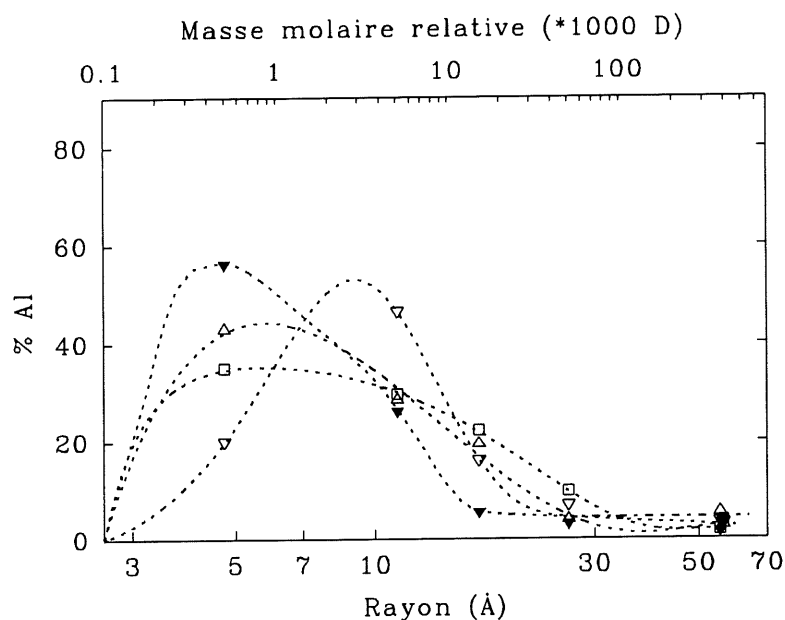


Figure 56. Distribution de l'Al(III) dans les PACSiSO₄ concentrés. $[Al] \approx 2,5 \text{ M}$, $r_{OH/Al} \approx 1,5$.
 ▼ PACSi 0,04, □ PACSiSO₄ 0,025, Δ PACSiSO₄ 0,05, ▽ PASS.

Tableau 23. Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSiSO₄.

	$\langle MM \rangle_n \pm 1 \text{ p}=0.95$ (*1000 D)	$\langle MM \rangle_m \pm 15 \text{ p}=0.95$ (*1000 D)	$\langle a_H \rangle_n \pm 2 \text{ p}=0.95$ (Å)
PACSi 0,04	21	316	22
PACSiSO ₄ 0,025	31	270	25
PACSiSO ₄ 0,05	38	318	27
PACSiSO ₄ 0,10	43	311	28
PASS	34	294	26

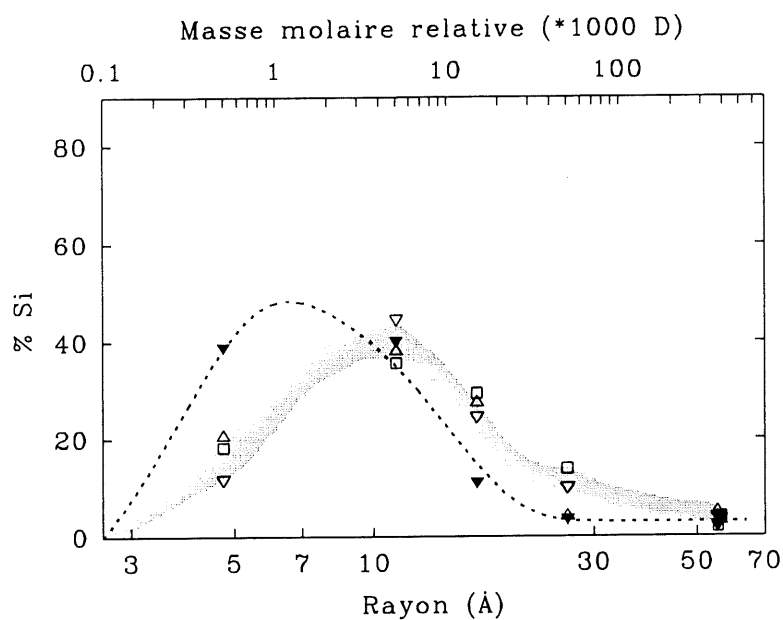


Figure 57. Distribution de SiO_2 dans les PACSiSO_4 concentrés. $[\text{Al}] \approx 2,5 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}} \approx 1,5$. \blacktriangledown PACSiSO_4 0,04, \square PACSiSO_4 0,025, \triangle PACSiSO_4 0,05, ∇ PASS.

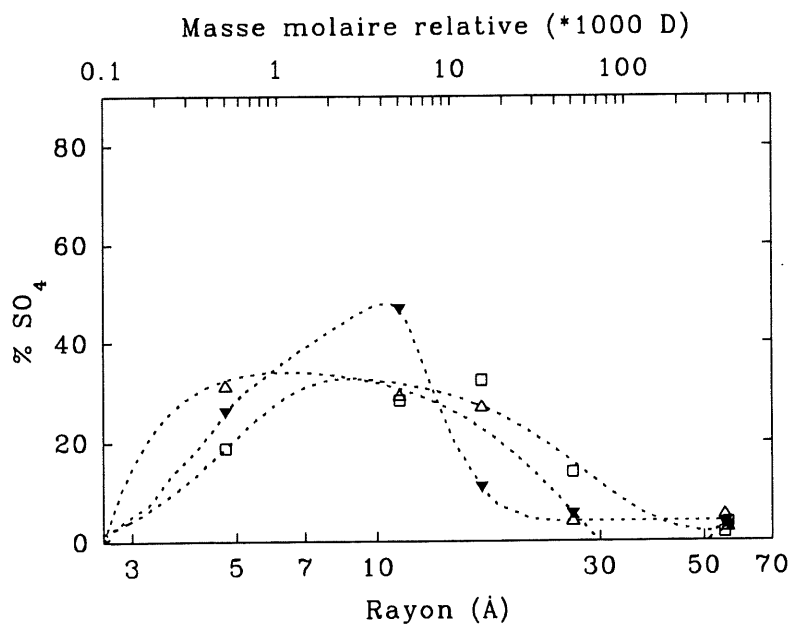


Figure 58. Distribution de SO_4 dans les PACSiSO_4 concentrés. $[\text{Al}] \approx 2,5 \text{ M}$, $r_{\text{OH/Al}} \approx 1,5$. \square PACSiSO_4 0,025, \triangle PACSiSO_4 0,05, \blacktriangledown PASS.

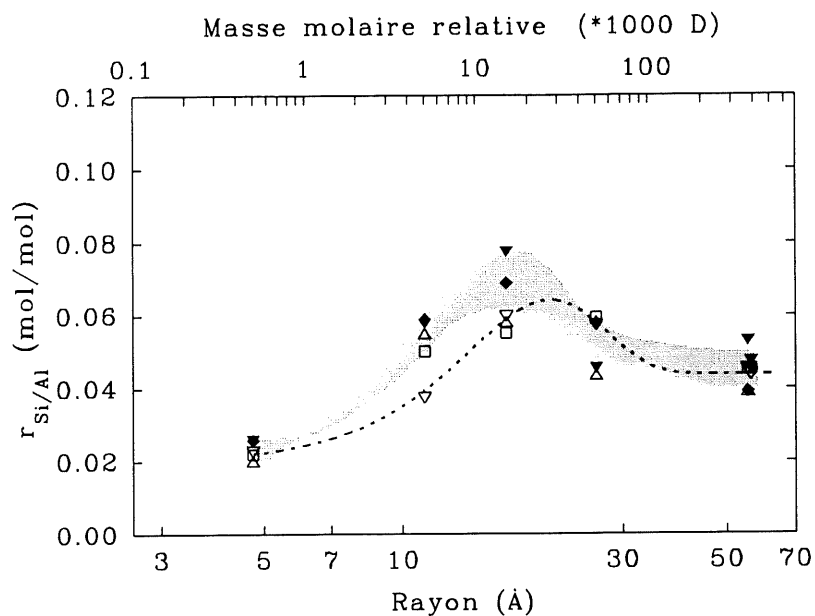


Figure 59. Distribution du $r_{Si/Al}$ dans les $PACSiSO_4$ concentrés. $[Al] \approx 2,5 M$, $r_{OH/Al} \approx 1,5$. \blacktriangledown $PACSi$ 0,04, \square $PACSiSO_4$ 0,025, \triangle $PACSiSO_4$ 0,05, \blacklozenge $PACSiSO_4$ 0,01, ∇ $PASS$.

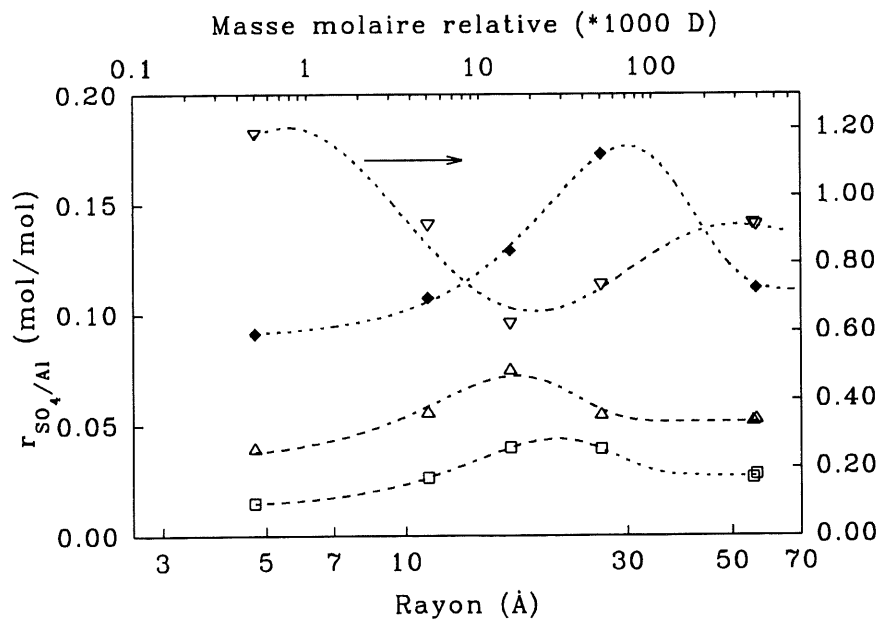


Figure 60. Distribution du $r_{SO_4/Al}$ dans les $PACSiSO_4$ concentrés. $[Al] \approx 2,5 M$, $r_{OH/Al} \approx 1,5$. \square $PACSiSO_4$ 0,025, \triangle $PACSiSO_4$ 0,05, \blacklozenge $PACSiSO_4$ 0,01, ∇ $PASS$.

Tableau 24. $r_{SO_4/Al}$, $r_{OH/Al}$ et $r_{Si/Al}$ des différentes fractions obtenues par UF à sec du PASS.

rayon correspondant (Å)	$r_{SO_4/Al}$	$r_{OH/Al}$	$r_{Si/Al}$
59	0,90	1,04	0,045
58	0,90	1,04	0,045
28	0,75	1,57	0,058
18	0,60	2,10	0,060
12	0,90	1,54	0,035
4,9	1,20	1,25	0,020
PASS non fractioné	0,94	1,55	0,040

5.3. Cinétique de précipitation

Diverses expériences ont été effectuées afin d'étudier l'influence de certaines perturbations sur le(s) mode(s) de précipitation du PASS. Ces expériences montrent l'effet de la dilution, de l'ajout de sels ou de la filtration du PASS sur la cinétique de précipitation suivie par turbidimétrie et UF ainsi que sur les propriétés chimiques des précipités obtenus à la suite de ces perturbations.

5.3.1. Effet de la dilution

Selon la figure 61, la dilution diminue le temps d'induction du processus de précipitation du PASS. Une analyse plus fine révèle aussi que le mode de précipitation change selon la concentration en Al. Bien que l'augmentation de la turbidité τ puisse être due soit au nombre croissant d'éléments diffusant la lumière, soit à leur taille croissante, les données

de $\tau=f(t)$ seront traitées comme on traite les données de concentration en fonction du temps par les équations cinétiques générales. Ainsi, considérant que $d\tau/dt \sim dC_s/dt$ où C_s est la concentration des espèces diffusantes, la constante cinétique k_c et l'ordre réactionnel n par rapport au temps t peuvent être calculés à partir de l'équation [5-1].

$$d\tau/dt = k_c \tau^n \quad [5-1]$$

La pente de $d\tau/dt=f(\tau)$ sur une échelle log-log donne n et l'ordonnée à l'origine donne $\log k_c$ (figure 62). La figure 62 illustre bien la faible exactitude des valeurs de $d\tau/dt$ déterminées à partir des points expérimentaux présentés à la figure 61. Les valeurs de ces paramètres cinétiques sont regroupées au tableau 25. De plus, le titrage du surnageant à l'équilibre, i.e. après précipitation, permet d'en mesurer le $r_{OH/Al}$. Le pH du surnageant à l'équilibre est aussi rapporté au tableau 25. On y remarque que l'ordre réactionnel par rapport à t augmente lorsque la dilution augmente. Par contre, la constante k_c reste la même à l'intérieur de l'erreur expérimentale. La faible valeur des coefficients de corrélation (r^2) s'explique par la méthode même de mesure de τ . Les droites tracées sur la figure 62 sont les droites de régression établies à partir des points expérimentaux.

Des échantillons de PASS dilué à différentes concentrations en Al ont été filtrés sur une membrane de type YM 10 à divers temps. En comparant la figure 61 aux figures 63, 64 et 65, il apparaît clair que la dilution fixe très rapidement le %Al, le $r_{SO4/Al}$ et le $r_{Si/Al}$ du retentat peu importe la présence de précipité détectable par turbidimétrie. Ces paramètres restent stables en fonction du temps bien que τ augmente, et ce peu importe le taux de dilution du PASS sauf pour le PASS non-dilué qui voit son %Al retenu augmenter en même temps que sa turbidité.

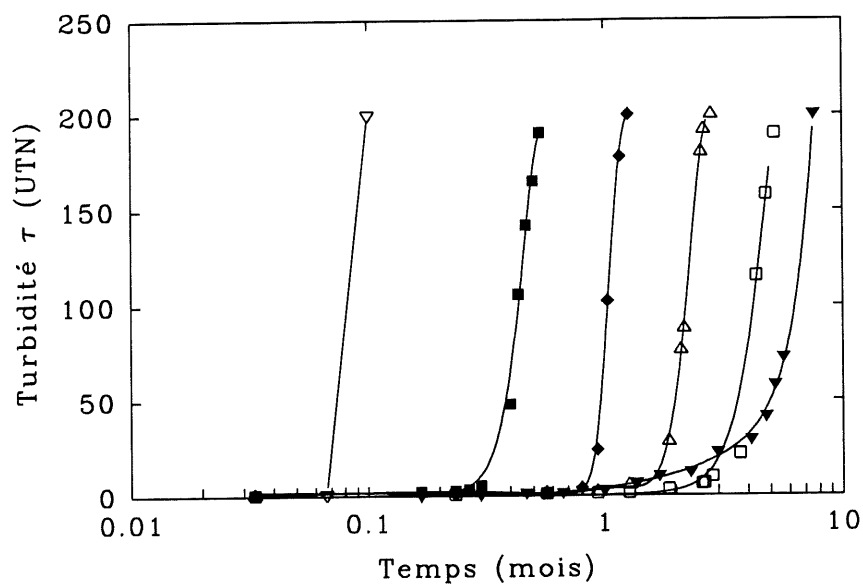


Figure 61. Turbidité en fonction du temps du PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al avec H_2O , pH 3,46. ▼ PASS 2,5 M Al, □ PASS 2,0 M Al, Δ PASS 1,5 M Al, ◆ PASS 1,0 M Al, ■ PASS 0,7 M Al, ∇ PASS 0,5 M Al.

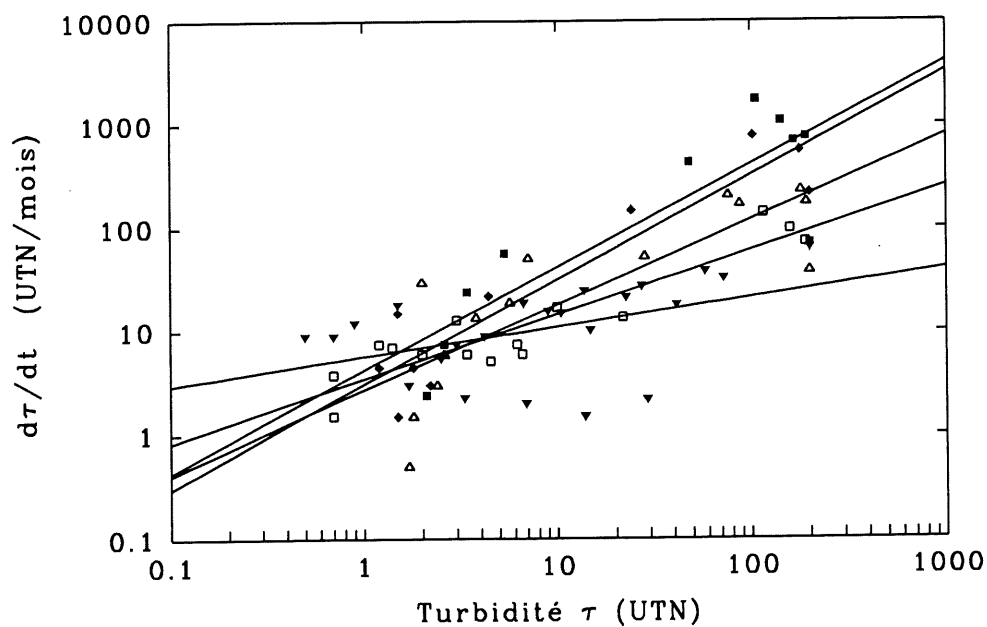


Figure 62. $d\tau/dt$ en fonction de τ calculés à partir des résultats expérimentaux présentés à la figure 61. ▼ PASS 2,5 M Al, □ PASS 2,0 M Al, Δ PASS 1,5 M Al, ◆ PASS 1,0 M Al, ■ PASS 0,7 M Al, ∇ PASS 0,5 M Al.

Tableau 25. Paramètres cinétiques pour une suspension d'un PASS dilué à différentes [Al].

[Al]	$\log k_c$	n	r^2	pH surnageant	$r_{OH/Al}$ surnageant
2,5M	0,45 \pm 37%	0,52 \pm 30%	0,44	3,38	1,08
2,0M	0,54 \pm 15%	0,62 \pm 12%	0,92	3,40	1,30
1,5M	0,43 \pm 52%	0,82 \pm 20%	0,83	3,45	1,30
1,0M	0,49 \pm 36%	1,0 \pm 13%	0,94	3,54	1,30
0,7M	0,63 \pm 55%	1,0 \pm 20%	0,86	3,62	1,30

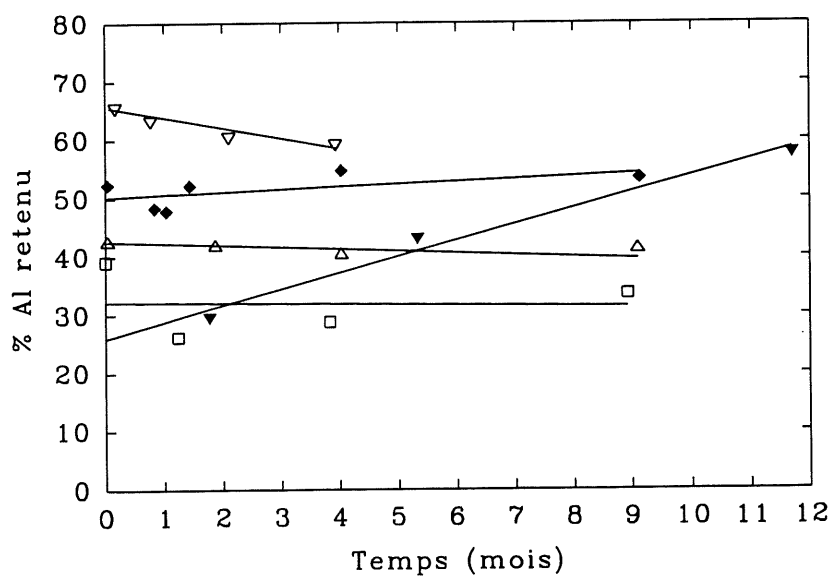


Figure 63. Évolution du % d'Al(III) retenu sur une membrane de type YM 10 en fonction du temps lors de la filtration d'un PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al. ▼ PASS 2,5 M Al, □ PASS 2,0 M Al, △ PASS 1,5 M Al, ◆ PASS 1,0 M Al, ▽ PASS 0,5 M Al.

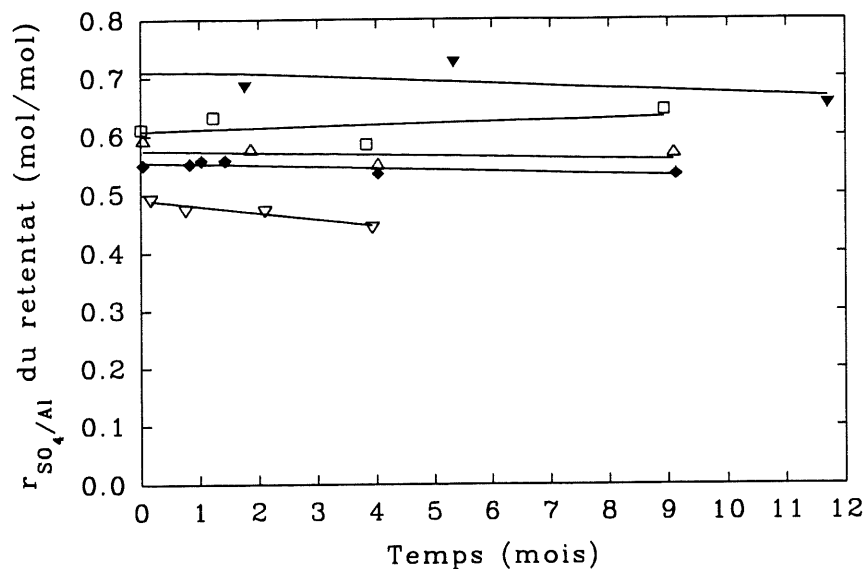


Figure 64. Évolution du $r_{SO_4/Al}$ des particules retenues sur une membrane de type YM 10 en fonction du temps lors de la filtration d'un PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al. ▼ PASS 2,5 M Al, □ PASS 2,0 M Al, △ PASS 1,5 M Al, ◆ PASS 1,0 M Al, ▽ PASS 0,5 M Al.

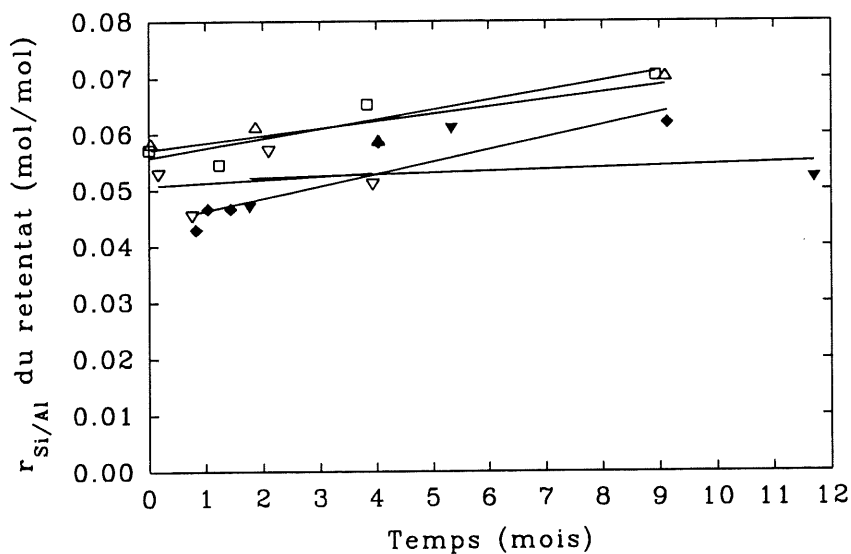


Figure 65. Évolution du $r_{Si/Al}$ des particules retenues sur une membrane de type YM 10 en fonction du temps lors de la filtration d'un PASS 2,5 M Al dilué à différentes concentrations en Al. ▼ PASS 2,5 M Al, □ PASS 2,0 M Al, △ PASS 1,5 M Al, ◆ PASS 1,0 M Al, ▽ PASS 0,5 M Al.

Les précipités à l'équilibre obtenus suite aux dilutions ont été analysés par IR et DRX. Les spectres IR des précipités rassemblés à la figure 66 ne montrent qu'une bande d'absorption à 625 cm^{-1} dans l'intervalle associé aux hydroxydes d'Al (entre 800 et 450 cm^{-1}) peu importe le taux de dilution du PASS. Les spectres de DRX présentés à la figure 67 sont plus explicites. Les précipités obtenus par vieillissement des PASS plus concentrés ont un faible caractère cristallin qui disparaît dès que la concentration en Al tombe à 1.5 M . Il est à noter que l'échelle de l'intensité diffère sensiblement de celle des autres spectres de DRX présentés précédemment.

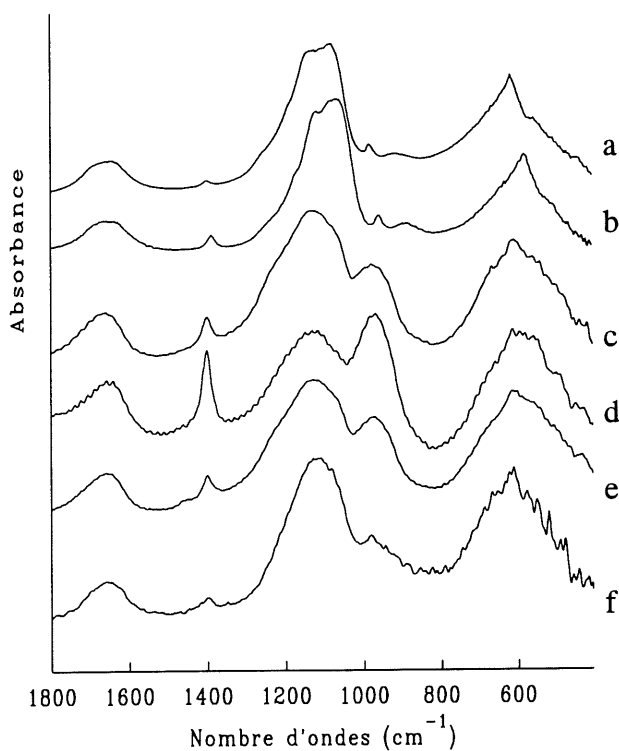


Figure 66. Spectres IR des précipités à l'équilibre obtenus suite à la dilution du PASS $2,5\text{ M Al}$ à différentes concentrations en Al. (a) PASS $2,5\text{ M Al}$, (b) PASS $2,0\text{ M Al}$, (c) PASS $1,5\text{ M Al}$, (d) PASS $1,0\text{ M Al}$, (e) PASS $0,7\text{ M Al}$, (f) PASS $0,5\text{ M Al}$.

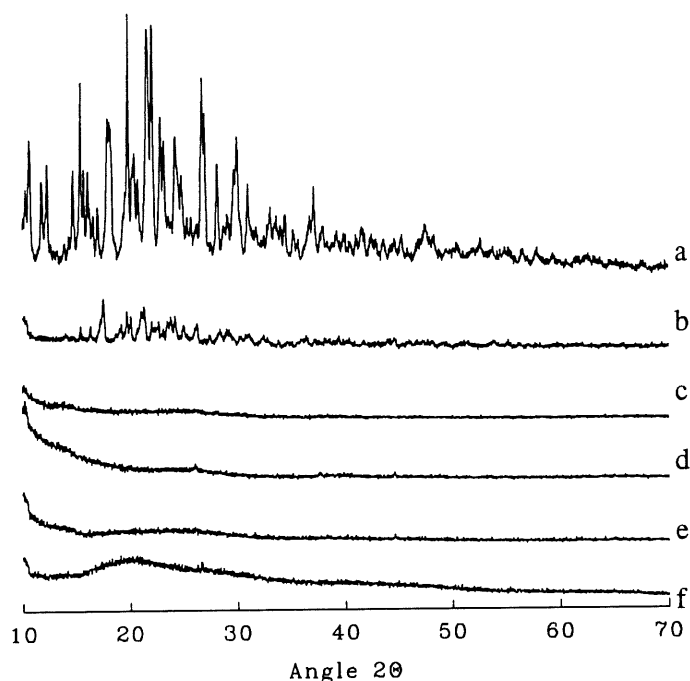


Figure 67. Spectres de diffraction des poudres des précipités à l'équilibre obtenus suite à la dilution du PASS 2,5 M Al à différentes concentrations en Al. (a) PASS 2,5 M Al, (b) PASS 2,0 M Al, (c) PASS 1,5 M Al, (d) PASS 1,0 M Al, (e) PASS 0,7 M Al, (f) PASS 0,5 M Al.

5.3.2. Effet de la filtration

La filtration du PASS 2.5 M Al sur des membranes ayant des pores de plus en plus petits augmente le temps d'induction nécessaire au processus de précipitation (figure 68). L'ordre réactionnel ne change toutefois pas de façon significative (tableau 26).

La distribution de masse évaluée par analyse de Al du PASS en fonction du temps (figure 69) adaptée de Boisvert (81) montre que l'augmentation de turbidité τ d'un PASS non-filtré (voir figure 68) est due à l'augmentation soit du nombre soit de la taille des particules de $a_H \approx 50 \text{ \AA}$ et que cette augmentation se fait au détriment des particules ou espèces ayant un

$a_H \approx 13 \text{ \AA}$. Lors du vieillissement, la proportion des particules de $50 \text{ \AA} > a_H > 13 \text{ \AA}$ ne change pas de façon significative.

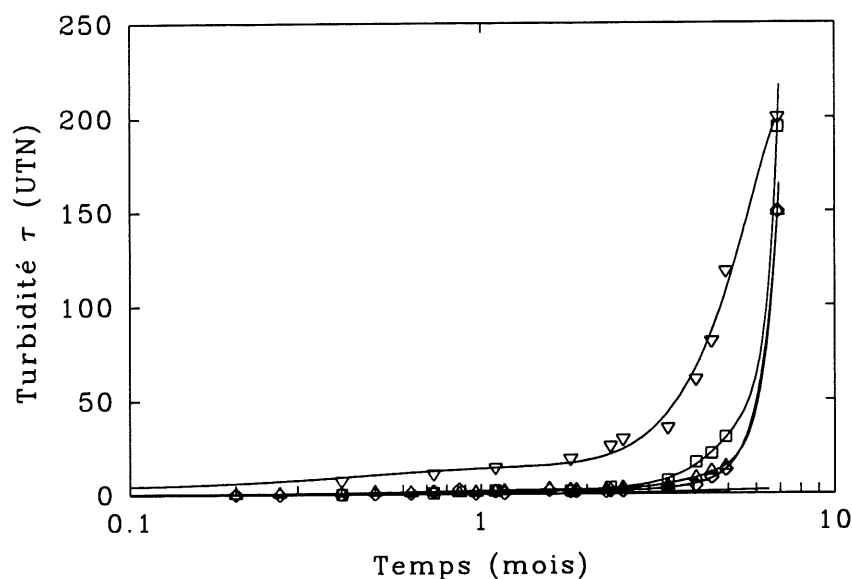


Figure 68. Effet de la filtration sur le temps d'induction du processus de précipitation du PASS 2,5 M Al. ∇ PASS non-filtré, \square PASS filtré sur $0,45 \mu\text{m}$, Δ PASS filtré sur $0,22 \mu\text{m}$, \diamond PASS filtré sur $0,10 \mu\text{m}$ (valeur estimée pour une membrane YM 300), — PASS filtré sur une membrane YM 10.

Tableau 26. Effet sur les paramètres cinétiques de la filtration d'un PASS non-dilué par des membranes ayant des pores de différentes tailles moyennes.

Taille	$\log k_c$	n	r^2
non-filtré	nd	$0,81 \pm 24\%$	0,76
$0,45 \mu\text{m}$	$0,45 \pm 37\%$	$0,52 \pm 30\%$	0,74
$0,22 \mu\text{m}$	$0,31 \pm 45\%$	$0,54 \pm 33\%$	0,62
$0,10 \mu\text{m}$	$0,62 \pm 24\%$	$0,56 \pm 25\%$	0,59

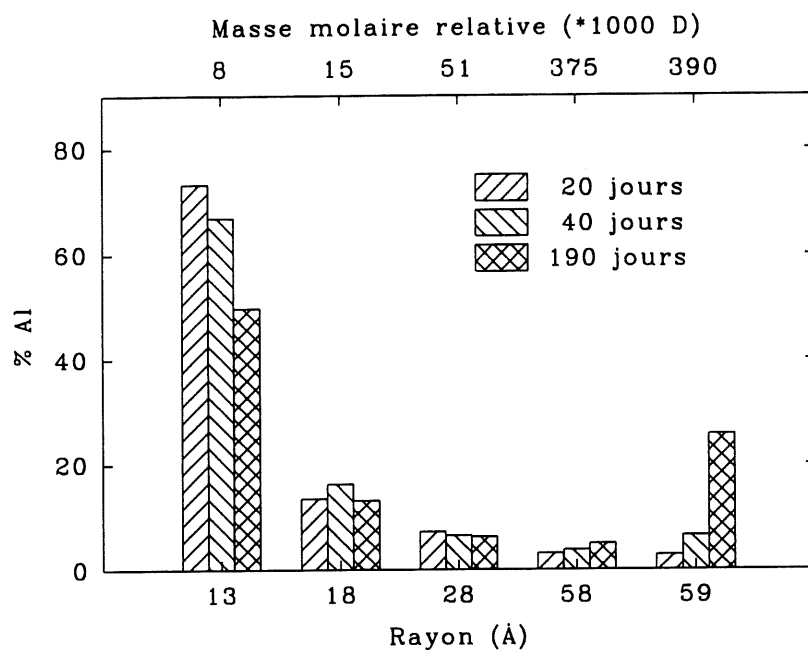


Figure 69. Distribution de masse de l'Al(III) en fonction du temps déterminée par UF à sec d'un PASS 2,5 M Al.

5.3.3. Effet de l'addition de sels

Tout comme la dilution, l'ajout de sels de sodium au PASS 2,5 M Al affecte le temps d'induction de la précipitation ainsi que l'ordre réactionnel du processus mais pas la constante cinétique (figure 70 et tableau 27). Le PO_4 bloque la précipitation alors que les halogénures l'accélèrent dans l'ordre $\text{I} > \text{Cl} > \text{F}$. Lorsque les mêmes sels sont dissous dans le PASS dilué 0,7 M Al, l'ion F^- ralentit la précipitation alors que l'ion Cl^- l'accélère. Le PO_4 et I n'ont pas d'effet marqué (figure 71). L'ordre réactionnel et la constante cinétique sont insensibles à la présence et à la nature du sel ajouté (tableau 28).

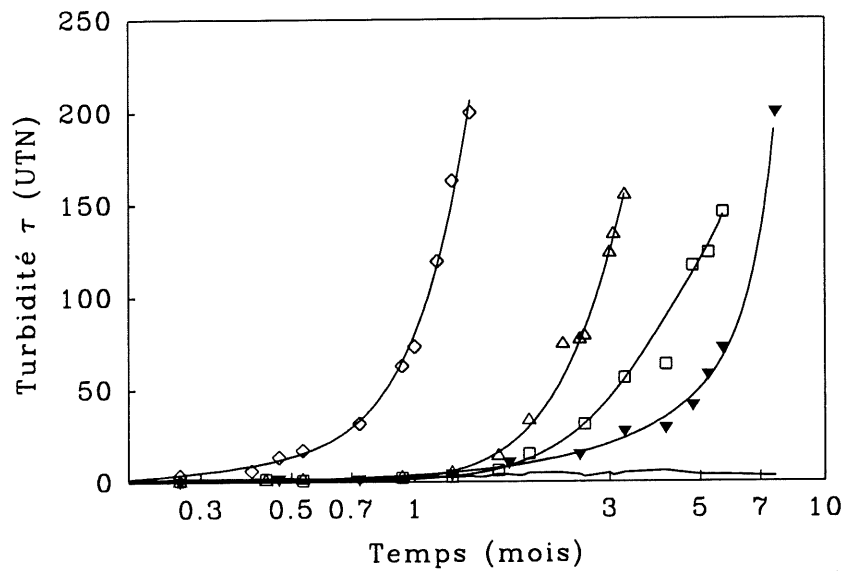


Figure 70. Effet de la présence de sels de sodium sur le temps d'induction du processus de précipitation du PASS 2,5 M Al. $r_{X/Al}=0.1$ où $X=F, Cl, I, H_2PO_4$. ▼ PASS, □ PASS+NaF, Δ PASS+NaCl, ◇ PASS+NaI, — PASS+NaH₂PO₄.

Tableau 27. Paramètres cinétiques tirés du graphe de $\tau = f(t)$ pour une suspension d'un PASS non dilué en présence de différents anions (X) et dont le $r_{X/Al}=0,1$.

	$\log k_c$	n	r^2
PASS	$0,76 \pm 19\%$	$0,29 \pm 45\%$	0,43
PASS + NaF	$0,87 \pm 14\%$	$0,33 \pm 29\%$	0,60
PASS + NaCl	$0,81 \pm 20\%$	$0,46 \pm 24\%$	0,67
PASS + NaI	$0,80 \pm 16\%$	$0,79 \pm 11\%$	0,92

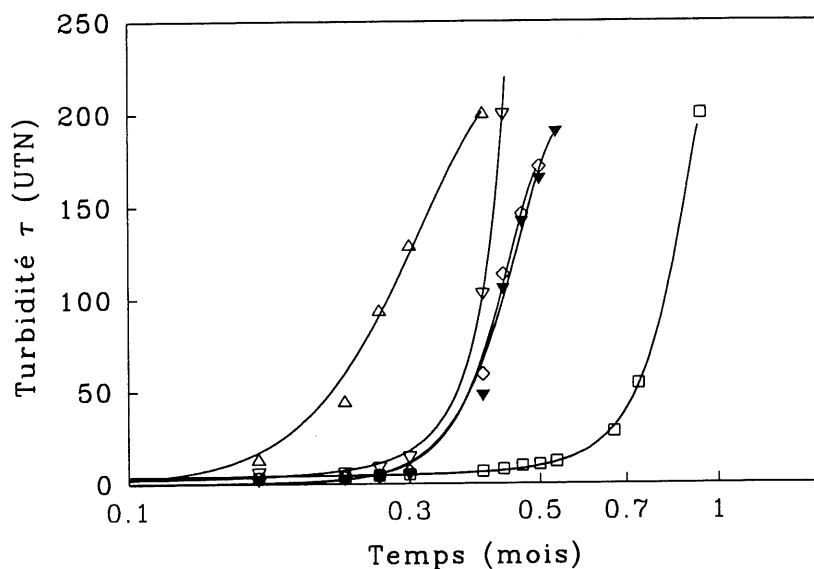


Figure 71. Effet de la présence de sels de sodium sur le temps d'induction du processus de précipitation du PASS dilué 0,7 M Al. $r_{X/Al}=0.1$ où $X=F, Cl, I, H_2PO_4$. ▼ PASS, □ PASS+NaF, △ PASS+NaCl, ◇ PASS+NaI, ▽ PASS+NaH₂PO₄.

Tableau 28. Paramètres cinétiques tirés du graphe de $\tau = f(t)$ pour une suspension d'un PASS dilué à 0.7M Al en présence de différents anions (X) et dont le $r_{X/Al}=0,1$.

	$\log k_c$	n	r^2
PASS	$0,63 \pm 20\%$	$1,0 \pm 55\%$	0,86
PASS + NaF	$0,43 \pm 10\%$	$1,1 \pm 35\%$	0,95
PASS + NaCl	$0,86 \pm 70\%$	$1,0 \pm 32\%$	0,88
PASS + NaI	$0,55 \pm 66\%$	$1,0 \pm 21\%$	0,86
PASS + NaH ₂ PO ₄	$0,54 \pm 54\%$	$1,3 \pm 15\%$	0,97

CHAPITRE 6

DISCUSSION

6.1. Caractérisation chimique

6.1.1. Titrages alcalimétriques

À partir des analyses de RMN de ^{27}Al et de DXPA recensées dans la littérature et résumées au chapitre 1, il est possible d'apporter une interprétation de chaque portion de la courbe de titrage d' AlCl_3 présentée à la figure 12. Cette interprétation est basée sur celle proposée par Thomas *et al* (28) mais en diffère quelque peu. Le premier plateau de la courbe de titrage correspondrait à la formation des monomères (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, etc), des oligomères ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, etc) puis du tridécamère au fur et à mesure que le $r_{\text{OH/Al}}$ passe de 0 à 2,3 (12). On sait que selon la vitesse d'ajout du titrant, la formation d'un hydroxyde d'Al amorphe peut survenir à ces $r_{\text{OH/Al}}$ (section 1.3). Le premier point d'inflexion ($r_{\text{OH/Al}} = 2,5$) reflète le point où la formation d' Al_{13} est complétée et où ce dernier commence à s'agréger (12,30,32). Le plateau suivant serait associé à la poursuite de l'agrégation (30-32) et au titrage de charge des tridécamères au cours duquel la charge de ceux-ci passe de $7+$ à $1+$ (11). Simultanément, il en serait de même pour les hydroxydes amorphes dont la formation s'accentuerait lorsque le $r_{\text{OH/Al}}$ tend vers 3. Étant moins chargés que Al_{13} , ils comptent pour peu lors du titrage de charge associé au 2^{ie} plateau. À la fin du 2^{ie} plateau ($r_{\text{OH/Al}} = 2,7-2,8$) il n'y aurait plus d' Al_{13} car à ces $r_{\text{OH/Al}}$ l' Al_{13} perd rapidement sa structure pour adopter celle d'un hydroxyde d'Al insoluble (66). Le dernier point d'inflexion

indiquerait la fin du titrage de charge de la surface des hydroxydes d'Al. Cette interprétation est résumée sous forme de schéma à la figure 72.

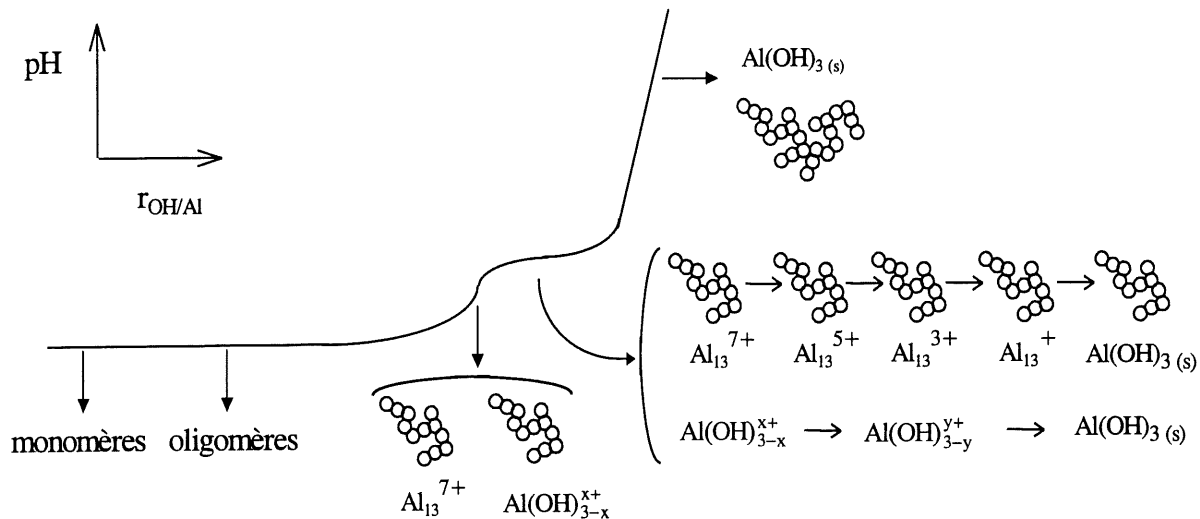


Figure 72. Schéma des espèces présentes lors du titrage alcalimétrique d' AlCl_3 .

D'après les figures 14 et 15, il est évident que le silicate affecte la spéciation de l'Al(III). La longueur du premier plateau ($r_{\text{OH/Al}}$ 1^{er} maximum - $r_{\text{OH/Al}}$ initial) augmente proportionnellement avec la diminution de celle du deuxième plateau ($r_{\text{OH/Al}}$ 2^{ie} maximum - $r_{\text{OH/Al}}$ 1^{er} maximum) au fur et à mesure que le $r_{\text{Si/Al}}$ augmente jusqu'à 0.1. Ainsi, la somme de la longueur des deux plateaux reste constante lorsque le $r_{\text{Si/Al}}$ augmente. Puisque la solution reste claire jusqu'à un $r_{\text{OH/Al}}$ de 2.6-2.7 (observation visuelle), le silicate favorise la formation d'espèce(s) soluble(s). Ce(s) espèce(s) soluble(s) ont un $r_{\text{OH/Al}}$ plus grand que celui de Al_{13} (1^{er} plateau plus long). L'effet délétère de Si sur Al_{13} plafonne à un $r_{\text{Si/Al}} = 0.04$ ce qui laisse croire qu'au delà de ce $r_{\text{Si/Al}}$ la quantité d' Al_{13} formée est mineure (hypothèse vérifiée à la figure 21). Dans ce cas, le second plateau est dû au titrage de(s) espèce(s) soluble(s) formée(s). Le caractère acide de SiO_2 pourrait certainement contribuer à augmenter le $r_{\text{OH/Al}}$ du 1^{er}

maximum. Cependant, cet effet ne peut pas expliquer la diminution de longueur du 2^{ie} plateau associée au titrage des charges d' Al_{13} . La présence d'une espèce acide indifférente à la formation d' Al_{13} devrait plutôt en augmenter la longueur (28).

L'influence du débit de titrant sur la quantité d' Al_{13} formée a déjà été expliquée (voir section 1.3). La différence de longueur du 2^{ie} plateau lors du titrage d'un même PACSi aux deux débits (figure 16) peut s'interpréter de la même façon.

Selon les courbes de titrage des PACSO₄ (figure 17), il semble clair que le SO₄ affecte aussi la spéciation d'Al(III). Expérimentalement, la solution titrée devient turbide à un plus faible $r_{\text{OH/Al}}$ en présence de SO₄ qu'en présence de SiO₂. Il est déjà bien établi que le SO₄ favorise la formation d'un hydroxyde amorphe $\text{Al}(\text{OH})_3$ insoluble au détriment des espèces solubles (13).

Cette fois, la longueur du 1^{er} plateau augmente moins que la longueur du 2^{ie} plateau ne diminue lorsque le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ augmente (figure 17 et tableau 15). Ainsi, la somme des deux plateaux diminue lorsque le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ augmente. Ceci peut être dû soit à la formation d'un hydroxyde de type AlOOH ou soit à la complexation du sulfate à la surface de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}^{x+}$ mais ne peut pas être dû uniquement à la formation puis l'agrégation (ou la précipitation) d' Al_{13} puisque dans ce cas la longueur du 1^{er} plateau devrait rester constante.

La RMN nous apprend aussi que le SO₄ peut s'adsorber ou complexer l' Al^{VI} (voir figure 24). La diminution du $r_{\text{OH/Al}}$ du 2^{ie} maximum lorsque le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ augmente pourrait être expliquée par les équilibres de surface de l'hydroxyde d'Al avec le SO₄. En effet, plus l'activité du SO₄ augmente, plus ce dernier s'adsorberait sur l'hydroxyde chargé, rendant la surface moins acide. L'agrégation surviendrait alors à un $r_{\text{OH/Al}}$ plus faible lorsque le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ augmente. Par ailleurs, la pente de la dernière partie des courbes de titrage du PAS et de l'alun est beaucoup moins abrupte que pour les PACSO₄ (figures 13 et 17). La désorption graduelle du SO₄ à la

surface de l'hydroxyde pourrait expliquer cette observation. Les résultats du titrage des solutions de PACSiSO₄ peuvent être interprétés de la même façon que ceux des PACSO₄.

Les résultats de titrage des PACSO₄ permettent d'avancer un mode d'action du SO₄ lors de l'hydrolyse. On peut suggérer que ce dernier empoisonne le processus de formation d'Al₁₃ dès que se concentre la charge portée par les précurseurs d'Al₁₃ (voir figure 3, section 1.2). Par conséquent, le SO₄ générerait la dissolution en espèces solubles de l'hydroxyde d'Al formé lors du choc acide.

6.1.2. Spectroscopie RMN

La RMN apporte des précisions importantes sur le rôle de SiO₂ lors de la formation d'Al₁₃. Les résultats de RMN à la figure 21 montrent une diminution du signal à $\delta=63$ ppm aux $r_{OH/Al}$ 1.5 et 2.4. Évidemment cette diminution du signal peut être causée par une diminution de concentration de l'Al^{IV} (Al₁₃). Ce peut aussi être dû à l'agrégation de Al₁₃ (Axelos et al, 1985) mais cette diminution du signal ne peut pas être causée par une simple adsorption de l'Al₁₃ sur un aluminosilicate (Schooneydt et al, 1994). Puisque les solutions hydrolysées à un $r_{OH/Al}$ de 2.4 et analysées par RMN sont toujours claires plus de deux ans après leur synthèse, les espèces présentes sont vraisemblablement des espèces solubles et non pas des Al₁₃ agrégés. D'aucuns pourraient croire que la diminution du rapport $Al^{IV}/(Al^{IV} + Al^{3+})$ et de l'aire du pic d'Al^{IV} à un $r_{OH/Al}=1,5$ en fonction du $r_{Si/Al}$ (figure 21) est une conséquence de la plus grande quantité de OH fixés par ce qu'on pourrait appeler un AS indifférent au fur et à mesure que le $r_{Si/Al}$ augmente. Ainsi, plus le $r_{Si/Al}$ total ($r_{(Si/Al)t}$) augmente, plus la quantité de OH fixés augmente et plus le $r_{OH/Al}$ effectif ($r_{(OH/Al)eff}$) diminue. Le $r_{(OH/Al)eff}$ est défini comme étant le rapport des OH et Al non-fixés par l'AS. Afin d'illustrer cet effet, les $r_{(OH/Al)eff}$ ont été calculés en considérant que le $r_{OH/Al}$ des AS ($r_{(OH/Al)AS}$) ≈ 3 (voir tableau 18 et tableau 24) et

en considérant deux $r_{Al/Si}$ des AS ($r_{(Al/Si)AS}$). Selon des hypothèses développées plus bas (voir section 6.2.2.2), le $r_{(Al/Si)AS}$ est probablement situé entre 1,2 et 3. Les $r_{(OH/Al)eff}$ pour chacun de ces deux $r_{(Al/Si)AS}$ ont été calculés selon l'équation [6-1] et sont rapportés aux tableaux 29 et 30. Cette équation exprime le fait que le $r_{(OH/Al)tot}$ est la somme des $r_{(OH/Al)eff}$ et $r_{(OH/Al)AS}$ pondérée en fonction de la fraction des espèces libres (eff.) et fixées par les AS.

$$r_{\left(\frac{OH}{Al}\right)_{eff}} = \frac{r_{\left(\frac{OH}{Al}\right)_{tot}} - r_{\left(\frac{OH}{Al}\right)_{AS}} * f_2}{f_1} \quad [6-1]$$

$$\text{où } f_2 = (1 - f_1) = r_{\left(\frac{Al}{Si}\right)_{AS}} * r_{\left(\frac{Si_{AS}}{Al_{tot}}\right)}$$

Tableau 29. $r_{(OH/Al)eff}$ des PACSi aux $r_{(OH/Al)t}=1,5$ et $2,4$ considérant un $r_{(Al/Si)AS}=1,2$.

	$r_{\frac{Si_{AS}}{Al_{tot}}}$	$r_{OH/Al}=1,5$		$r_{OH/Al}=2,4$	
		$r_{\left(\frac{OH}{Al}\right)_{tot}}$	$r_{\left(\frac{OH}{Al}\right)_{eff}}$	$r_{\left(\frac{OH}{Al}\right)_{tot}}$	$r_{\left(\frac{OH}{Al}\right)_{eff}}$
PAC	0	1,55	1,55	2,4	2,4
PACSi 0,02	0,02	1,56	1,52	2,4	2,39
PACSi 0,04	0,04	1,57	1,49	2,4	2,37
PACSi 0,08	0,08	1,54	1,38	2,4	2,34
PACSi 0,10	0,10	1,46	1,25	2,4	2,32

Selon les tableaux 29 et 30, le $r_{(OH/Al)eff}$ pourrait devenir considérablement plus bas que le $r_{(OH/Al)tot}$ lorsque le $r_{(Si/Al)tot}$ augmente, expliquant ainsi la diminution du signal à $\delta=63$ ppm. Cette explication pourrait être valable pour la solution à un $r_{(OH/Al)t}=1,5$. Toutefois, étant

donné que le $r_{(OH/Al)eff}$ passe de 2,4 à environ 2,3-2,2 lorsque le $r_{(Si/Al)t}$ passe de 0 à 0,1, le signal

Tableau 30. $r_{(OH/Al)eff}$ des PACSi aux $r_{(OH/Al)t}=1,5$ et $2,4$ considérant un $r_{(Al/Si)AS}=3$.

	$\frac{r_{Si_{AS}}}{Al_{tot}}$	$r_{OH/Al}=1,5$		$r_{OH/Al}=2,4$	
		$\left(\frac{r_{OH}}{Al}\right)_{tot}$	$\left(\frac{r_{OH}}{Al}\right)_{eff}$	$\left(\frac{r_{OH}}{Al}\right)_{tot}$	$\left(\frac{r_{OH}}{Al}\right)_{eff}$
PAC	0	1,55	1,55	2,4	2,4
PACSi 0,02	0,02	1,56	1,47	2,4	2,36
PACSi 0,04	0,04	1,57	1,37	2,4	2,32
PACSi 0,08	0,08	1,54	1,07	2,4	2,21
PACSi0,10	0,10	1,46	0,81	2,4	2,14

de l' Al^{IV} devrait *augmenter* plutôt que diminuer comme c'est le cas (32,76) (voir figure 4, chapitre 1). L'inverse est observé ce qui permet de croire les AS ne sont pas indifférents mais jouent plutôt un rôle spécifique lors de l'hydrolyse. À partir des résultats expérimentaux, on peut présumer que le silicate inhibe spécifiquement la formation d' Al_{13} et favoriserait la formation d'espèces solubles. Cet effet du silicate sur la spéciation de l' $Al(III)$ n'est pas sans rappeler celui des complexants organiques (voir section 1.4).

Le rôle du SO_4 sur la formation d' Al^{IV} peut être explicable par sa grande tendance à favoriser la formation de l'hydroxyde d' Al insoluble plutôt que des espèces solubles d' $Al(III)$. À un $r_{OH/Al}=1,5$, il faut peu de SO_4 pour inhiber la formation d' Al^{IV} (figure 23). L'intégration des pics à 0 ppm (Al^{3+}) à la figure 23 révèle que la quantité d' Al^{3+} présente suite à la dilution des PACSO₄ reste sensiblement la même peu importe leur $r_{SO_4/Al}$. Ceci permet de croire que le SO_4 interfère avec les oligomères précurseurs d' Al_{13} plutôt qu'avec les monomères. Cette préférence du SO_4 pour les oligomères peut s'expliquer par le fait que leur $r_{OH/Al}$ étant plus

près de 3, ils sont plus facilement convertibles en hydroxyde. À un $r_{\text{OH/Al}}=2,4$, le plateau observé à la figure 23 pourrait être dû à deux effets antagonistes du sulfate. D'une part, il diminue la concentration d'Al soluble (baisse du signal) mais simultanément, d'autre part, il diminue le $r_{\text{OH/Al}}$ effectif des espèces solubles (augmentation du signal). Puisque ces deux effets sont directement reliés, leur résultante est nulle et le signal reste constant en fonction du $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ jusqu'à ce que soit épuisé tout l'Al soluble, i.e. jusqu'à ce que le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ soit supérieur à 0.15.

Les analyses RMN des solutions de PACSiSO_4 vont dans le sens de l'hypothèse énoncée plus haut au sujet du rôle du SO_4 . Selon la figure 25, le SiO_2 combinerait son effet inhibiteur à celui du SO_4 en diminuant la proportion d' Al^{IV} par rapport à Al^{3+} au deux $r_{\text{OH/Al}}$ contrairement à ce qui est observé lorsque SiO_2 et SO_4 sont présents séparément.

On remarque à la figure 27 que lors de la simple dilution du PAC concentré, la proportion d' Al^{IV} augmente et qu'inversement celle des oligomères et de l' Al^{3+} diminue. Cette observation apporte un argument en défaveur de l'hypothèse soutenue par Bertsch sur la formation de l' Al_{13} (40) selon laquelle l'Al de géométrie tétraédrique en milieu acide ne serait qu'un artefact de synthèse. Les résultats présentés tendent plutôt à appuyer l'hypothèse de Masion selon laquelle l' Al_{13} est formé à partir des oligomères et des monomères (33) (voir section 1.2).

6.1.3. Spectroscopie IR

Diverses expériences ont montré que la formation d' Al_{13} n'est pas instantanée et dépend du taux de resolubilisation de l'hydroxyde formé lors du choc basique (46,60). Selon la figure 30, la cinétique de formation d' Al_{13} peut être observée par IR. En effet, le tridécamère

précipité immédiatement après sa synthèse semble inachevé car les bandes attribuées au lien $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$ (575 cm^{-1}) et $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ (729 cm^{-1}) sont beaucoup moins intenses chez l' Al_{13} frais que âgé. On peut supposer que la formation du tétraèdre et l'arrimage des oligomères octaédriques (voir figure 3, chapitre 1) se font simultanément. En ce sens, les résultats IR appuient ceux de RMN et corroborent encore une fois l'hypothèse suggérée par Masion *et al* (33).

La perte d'intensité de la bande associée au lien $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}_2$ (492 cm^{-1}) a déjà été expliquée par l'aggrégation des Al_{13} lorsque ces derniers perdent leurs charges (66). La présence de SiO_2 favoriserait donc la diminution de charge de l' Al_{13} . Cette hypothèse est appuyée par le fait que l'intensité relative de la bande à 492 cm^{-1} par rapport à celle située à 627 cm^{-1} diminue comparativement à ce qui est observé pour le précipité obtenu du PAC (figure 32). À moins que le $r_{\text{Si/Al}}$ soit très élevé (0,1), le SiO_2 ne semble pas nuire à la formation de l' Al^{IV} , le coeur du tridécamère, car l'intensité relative de la bande à 729 cm^{-1} par rapport à celle située à 627 cm^{-1} demeure inchangée peu importe le $r_{\text{Si/Al}}$ (figures 31 et 32).

Selon la figure 33, la bande à 492 cm^{-1} disparaît complètement à un $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}=0,05$. L' Al_{13} précipité à partir des solutions de PACSO_4 serait donc hautement agrégé. À un même $r_{\text{X/Al}}$ ($\text{X} = \text{Si}$ ou SO_4), l'intensité relative de la bande à 729 cm^{-1} par rapport à celle à 627 cm^{-1} est plus grande pour le précipité obtenu des PACSO_4 que pour celui obtenu des PACSi . Cette observation va dans le même sens que celle faite à partir des analyses RMN et peut être expliquée de la même façon qu'à la section 6.1.2.

6.1.4. DRX

L'intensité des pics calculée à partir des paramètres cristallographiques d' $\text{Al}_{13}\text{-SeO}_4$ publiés par Johansson (39) ainsi que l'intensité expérimentale des pics du spectre de diffraction de la poudre d' $\text{Al}_{13}\text{-SeO}_4$ publié par Bradley *et al* (112) diffère sensiblement de l'intensité des pics du spectre de diffraction du solide obtenu à partir du PAC STD et du PAC (voir tableau 17). (SeO_4 joue le rôle de contre-ion analogue à SO_4). Mais puisque la position des pics correspondants est la même sur les deux spectres, on peut présumer que la partie cristalline du solide obtenu par la précipitation des espèces formées lors de l'hydrolyse du PAC et PAC STD à un $r_{\text{OH/Al}}=2,4$ est constituée d' Al_{13} .

L'influence du SiO_2 observée aux figures 35 et 36 pourrait s'expliquer par la présence d'AS qui, étant précipités simultanément à l' Al_{13} , viendraient perturber sa structure cristalline. Notons que d'après les autres méthodes de caractérisation, la quantité d' Al_{13} à un $r_{\text{Si/Al}}=0,02$ est encore importante. Si le SiO_2 était indifférent à la cristallisation, on observerait plutôt une simple diminution de l'intensité des pics comme c'est le cas avec le SO_4 . Ainsi, d'après les résultats de DRX, le SiO_2 des AS aurait une affinité particulière en milieu acide pour l' Al_{13} que n'a pas le SO_4 .

6.2. Caractérisation physique

6.2.1. Compression osmotique

L'information pratique la plus importante que l'on puisse tirer des expériences de compression osmotique concerne la stabilité thermodynamique du sol colloïdal étudié. Par ces expériences, il est possible de distinguer *stabilité* apparente (cinétique) et stabilité thermodynamique. Un sol thermodynamiquement stable donnera une courbe de compression monotone croissante pouvant diverger même à une faible fraction volumique ϕ selon

l'agencement et la charge des particules. Rappelons que pour toute distance r entre les particules d'un tel système, $\omega^{rep}(r) > \omega^{att}(r)$. Pour cette raison, ce système est dit répulsif par opposition à un système attractif pour lequel $\omega^{rep}(r) \leq \omega^{att}(r)$. Les systèmes attractifs ont une courbe de compression caractérisée par une singularité qui dénote une transition de phase sol-agrégat irréversible. Selon les figures 39, 40 et 41, les AS 0,04, 0,12 et 0,91, respectivement, sont des systèmes instables donnant lieu à une transition de phase. Bien que rien de tel ne le laisse croire pour l'AS 0,04, cette conclusion a été tirée de l'observation du retentat des tubes à dialyse. À une faible compression, l'AS 0,04 se présente sous forme d'une sol transparent et au fur et à mesure que la fraction volumique augmente, la suspension devient de plus en plus turbide. Dans ce cas, la transition de phase est une agrégation dite *au contact* i.e. que les particules primaires doivent être à proximité les unes des autres avant que les forces attractives ne l'emportent sur les forces répulsives. Les AS 0,12 et 0,91 par contre donnent lieu à une nette transition de phase sol-agrégat. Cette interprétation peut sembler spéculative lorsque les résultats sont présentés sur une échelle semi-logarithmique mais sur une échelle normale la transition de phase est très apparente. L'utilisation de l'échelle semi-logarithmique facilite toutefois l'évaluation relative des deuxièmes coefficients du viriel et pour cette raison la présentation des résultats sur cette échelle a été retenue.

En considérant que parmi toutes les interactions décrites en annexe IV seule la répulsion électrostatique entre deux particules est significative, l'énergie potentielle d'interaction $\omega_{12}(r)$ dans l'équation [3-16] peut être remplacé par $\omega_{12}^{elect}(r)$ de l'équation [IV-1]. L'intégration par partie de l'équation [3-16] dans laquelle le terme exponentiel a été développé en série révèle que l'énergie ΠV est une fonction exponentielle de la distance interparticulaire, laquelle est inversement proportionnelle à ϕ . Ainsi, la linéarité sur une échelle semi-logarithmique du premier domaine des courbes aux figures 40 et 41 serait associée à la compression de la double-couche des particules dont on force le rapprochement. Théoriquement, il est possible

de tirer de ces expériences de compression le potentiel de surface ψ_o si la force ionique du sol et la taille des particules sont connues.

Les phénomènes survenant lors de la mise en contact des surfaces des particules sont décrits en annexe IV. Rappelons simplement que lorsque les particules atteignent un minimum attractif, le point de contact des deux particules perd sa charge et les contre-ions qui pourraient y être adsorbés sont désorbés. Étant donné la fraction volumique relativement faible des agrégats, seulement une faible partie de la surface des particules est impliquée dans l'agrégation, ce qui signifie que les agrégats ont une densité de charge relativement voisine de celle des particules élémentaires non-agrégées.

Selon la figure 42, l'AS 0,98 est constitué d'un sol stable puisqu'aucune transition de phase n'est observée et qu'une forte compression entraîne la formation d'un verre. Ici les particules n'ont absolument aucune tendance à s'approcher les unes des autres car la répulsion prédomine toujours sur l'attraction. Ainsi, lorsqu'on force leur rapprochement, elles s'agenceront de telle sorte que la distance interparticulaire soit la même pour toutes les particules. C'est ce qui explique l'indice de réfraction homogène du système peu importe la fraction volumique. Puisque la taille des particules élémentaires est de l'ordre du nm, le sol conserve sa transparence. Par analogie avec ce qui est observé pour deux plaques chargées qui se rapprochent (voir annexe IV), un tel système répulsif indique que les contre-ions des particules sont fermement adsorbés à leur surface ce qui les empêche d'atteindre un minimum attractif. Ce système est normalement réversible contrairement aux trois précédents.

La pente du premier domaine des courbes de compression permet d'estimer la grandeur relative des coefficients du viriel B_n (voir équations [3-13] et [3-18]) d'un système par rapport à l'autre. D'après les figures 39 et 40, il apparaît clair que les AS formés dans un milieu riche en aluminate (AS 0,04 et 0,12) subissent des interactions qui sont du même ordre de

grandeur. On trouve par le modèle de Carnahan-Starling (CS) que les particules de ces systèmes ont une charge effective z_{eff} de 8- et 10-, respectivement, en considérant uniquement les interactions répulsives de nature électrostatique. La faible charge des particules expliquerait leur tendance à l'agrégation dès que l'on force leur rapprochement. La grandeur de $\omega(r)$ pour les systèmes riches en silicate (AS 0,91 et 0,98) est par contre fortement dépendante du $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}$. Cette différence peut être due à la densité de charge des particules. Le modèle CS ne simule pas de façon adéquate les résultats expérimentaux de compression de l'AS 0,91 et ce peu importe la grandeur de z_{eff} . Par contre, les points expérimentaux pour l'AS 0,98 peuvent être reproduits par simulation. La z_{eff} des particules de ce système est 24-.

À partir de toutes ces considérations, ainsi que des connaissances sur les aluminates, silicates et AS rassemblées au chapitre 2, et de la composition du retentat et du dialysat (voir tableau 18), il est permis d'avancer quelques hypothèses sur la structure des particules qui composent les différents AS.

6.2.1.1. Structure des particules primaires de l'AS 0,04

Selon le tableau 18, le pourcentage d'Al dans le perméat de l'AS 0,04 est très élevé ce qui n'est pas surprenant considérant que les aluminates seraient constitués uniquement de monomères ou oligomères (section 2.2). Puisque le motif élémentaire du retentat de cet AS est composé de 5 Si pour 7 Al et que selon la règle de Loewenstein les liens $Al^{IV}-O-Al^{IV}$ sont interdits (100), la charge à la surface des particules ne peut être qu'homogène. Cette hypothèse implique aussi qu'il y a peu de liens Si-O-Si dans l'AS même si on sait que le silicate de sodium utilisé pour la synthèse ($Na_2O/SiO_2=0,31$) contient une quantité non négligeable de Q_{Si}^2 et Q_{Si}^3 . Ainsi, il semble que l'aluminate en excès dépolymérise les

polyions qu'on retrouve dans ce type de silicate. Cette interprétation concorde avec les observations rapportées à ce sujet dans la littérature (voir section 2.3, ref (83)).

D'après le faible pourcentage massique d'AS retenu dans le tube à dialyse et le pourcentage relativement élevé de SiO_2 qui passe dans le dialysat, les motifs élémentaires auraient peu tendance à former de gros agrégats même lorsqu'on force l'agrégation par compression osmotique. Ceci pourrait impliquer que les Al terminaux sont peu réactifs, i.e. qu'ils ont peu tendance à augmenter leur fonctionnalité par liaison avec des Si terminaux d'un autre motif.

On peut dès lors proposer une structure d'un AS rencontrant les conditions énoncées plus haut. La figure 73 illustre un AS constitué de trois motifs élémentaires ayant chacun un $r_{\text{Si/Al}}=5/7$. Un des ces motifs élémentaires est délimité par le trait pointillé. Les atomes d'oxygène entre les Si et Al de même que les groupements OH ont été omis pour plus de clarté.

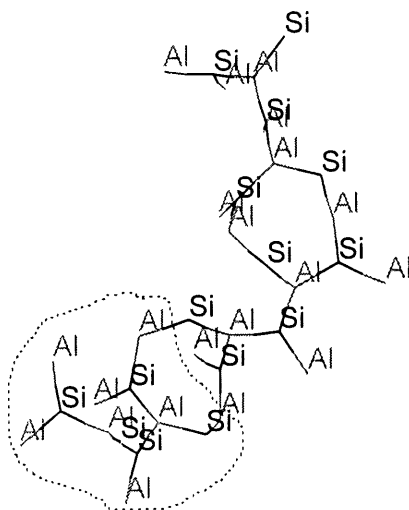


Figure 73. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un sol d'AS ayant un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ initial de 0.04 et un $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)}$ de 0.31.

6.2.1.2. Structure des particules primaires de l'AS 0,12

On remarque un plus faible pourcentage de Si et Al dans le dialysat pour l'AS 0,12 que pour l'AS 0,04. Puisque les particules ont la même taille, le nombre de particules formées à un $r_{\text{Na2O}/(\text{SiO2}+\text{AlO2})}=1,25$ est plus important qu'à un $r_{\text{Na2O}/(\text{SiO2}+\text{AlO2})}=0,31$. La nette transition de phase observée lors de la compression de l'AS 0,12 pourrait être due à un effet coopératif plus important d'un plus grand nombre de particules qui s'agrègent comparativement à l'AS 0,04 qui contient moins de particules.

L'hypothèse de la distribution homogène de charge est ici tout aussi vraisemblable que pour l'AS 0,04 étant donné le $r_{\text{Si}/\text{Al}}$ de 5/6 du retentat et la grande quantité de Q_{Si}^0 que l'on retrouve dans le silicate utilisé pour la synthèse de l'AS 0,12 ($r_{\text{Na2O}/(\text{SiO2}+\text{AlO2})}=1,25$). L'AS conçu à partir de ces contraintes est schématisé à la figure 74.

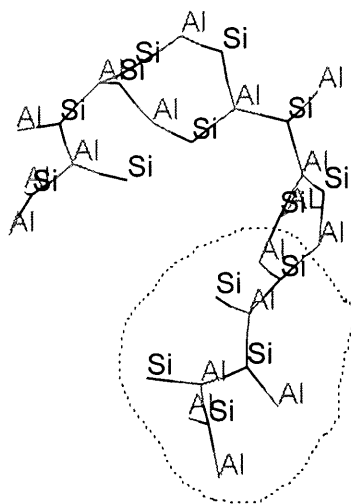


Figure 74. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un AS ayant un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ initial de 0.12 et un $r_{\text{Na2O}/(\text{SiO2}+\text{AlO2})}$ de 1.25.

Malgré des conditions de synthèse très différentes des deux AS formés dans un milieu riche en aluminate, leurs propriétés physico-chimiques sont étonnamment semblables. Ceci est probablement dû à la présence presque exclusive de l'unité Q_{Al}^0 dans les aluminates. On peut présumer que les particules élémentaires des AS utilisés lors de la synthèse du PASS ($r_{Si/(Si+Al)}=0,12$ et $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}=0,25$) ne sont pas différents de celles des AS 0.04 ou 0.12. Une représentation plus complète d'une particule d'AS dans laquelle on retrouve des liens Si-O-Al et des groupements OH est donnée à la figure 75. La masse molaire de cette particule composée de deux motifs élémentaires est approximativement 1200.

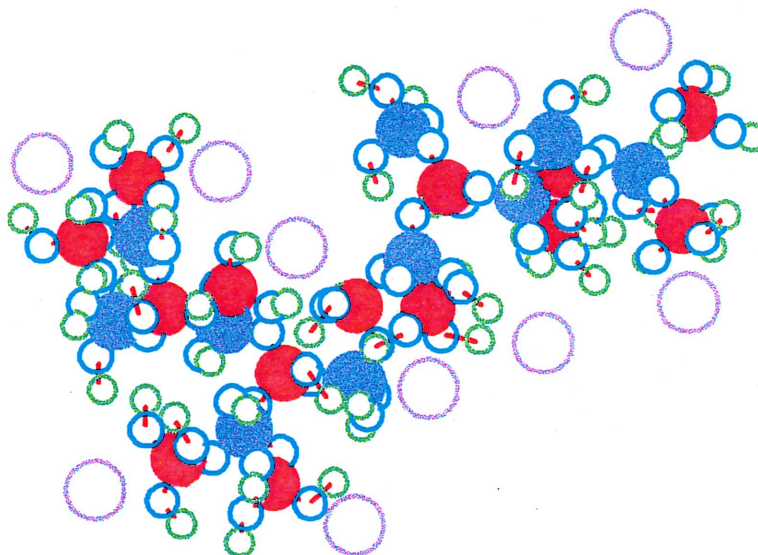


Figure 75. *Structure proposée d'une particule primaire d'un AS alcalin utilisé dans la synthèse du PASS.* — Al, — Si, — H, — O, — Na.

6.2.1.3. Structure des particules primaires de l'AS 0,91

Les particules qui composent l'AS 0,91 sont relativement grosses par rapport aux autres ($2a=13nm$) alors que la fraction volumique de ces particules agrégées est faible ($\phi=0,09$). Ces observations pourraient impliquer une fonctionnalité moins grande des Si et Al du motif

élémentaire lequel serait donc constitué d'oligomères Q_{Si}^1 et Q_{Si}^2 reliés entre-eux par des Al. La formation de liens Si-O-Si lors de l'agrégation peut aussi être possible.

Tout comme dans les deux cas précédents, l'agrégation par transition de phase serait caractérisée par une distribution homogène de la charge. La combinaison de ces déductions et du $r_{Si/Al}$ (7Si/3Al) laisse peu de latitude quant à la structure du motif, laquelle est présentée à la figure 76.

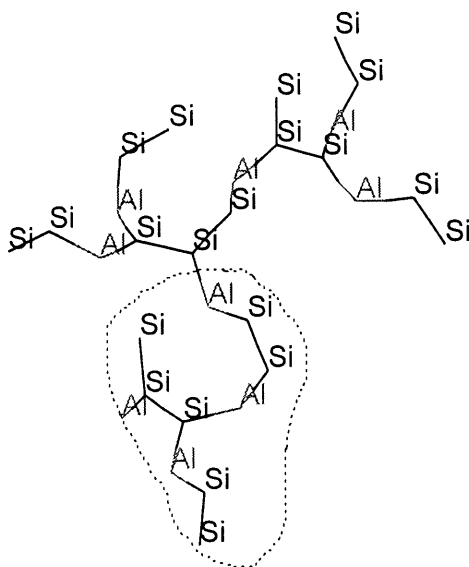


Figure 76. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un AS ayant un $r_{Si/(Si+Al)}$ initial de 0.91 et un $r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}$ de 1.25.

6.2.1.4. Structure des particules primaires de l'AS 0,98

Pour les produits précédents, la structure des agrégats formés par compression osmotique est désordonnée car ces derniers donnent lieu à une pâte opaque. Par contre, on remarque avec

l'AS 0,98 une transition de phase sol-gel menant à la formation d'un gel vibrant. Un sol préparé à un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}=0,975$ mène rapidement à la formation d'un gel vibrant même sans être comprimé tandis que l'AS 0,98 reste stable au moins un mois s'il n'est pas soumis à la compression. Il semble donc qu'une quantité critique d'Al soit nécessaire pour établir une hétérogénéité de surface qui permette la formation spontanée du gel. À partir de cette observation et du $r_{\text{Si}/\text{Al}}$ du retentat, on peut avancer l'hypothèse d'une distribution hétérogène des Al à la surface des polyions constitués de Q_{Si}^2 et Q_{Si}^3 (voir figure 77).

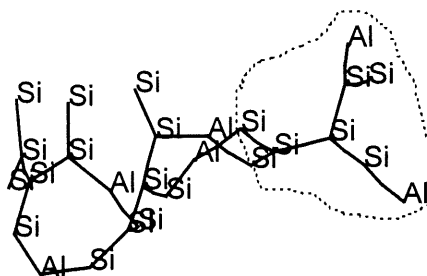


Figure 77. Structure proposée des particules retenues dans le tube à dialyse suite à la compression osmotique d'un AS ayant un $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ initial de 0.98 et un $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)}$ de 0.31.

6.2.1.5. Diagrammes de phases des AS à deux degrés d'alcalinité

Les diagrammes de phases présentés aux figures 43 et 44 montrent l'effet du $r_{\text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{AlO}_2)}$ sur la grandeur des différents domaines associés aux phases décrites plus haut. La plage de $r_{\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})}$ à l'intérieur de laquelle on retrouve un sol colloïdal augmente avec le degré d'alcalinité. D'après les diagrammes de phases, les AS utilisés dans la synthèse du PASS se présentent sous une phase agrégée à l'équilibre. Puisque le PASS est un liquide transparent, les AS sont nécessairement fragmentés lorsqu'ils sont mélangés à l'alun. Un

sol colloïdal de particules d'AS aurait probablement plus de facilité à se disperser dans l'alun qu'un sol agrégé.

6.2.1.6. Les agents coagulants concentrés

Les courbes de compression osmotique des PACSO_4 0,05, PACSiSO_4 0,05 et PASS (figures 45 et 46) permettent d'obtenir des informations sur le mécanisme responsable des problèmes d'instabilité du PASS. Selon ces courbes, il ressort que les sols analysés sont *thermodynamiquement stables en tant que suspension colloïdale* puisqu'aucune transition de phase irréversible du type de celle rencontrée avec les AS 0,12 et 0,91 n'est observée. Cette conclusion est valable aussi pour le PASS, ce qui signifie que si le PASS est instable et précipite ce n'est pas par agrégation des particules. Le seul autre mécanisme pouvant expliquer l'instabilité du système est le mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène, connu depuis longtemps, est observé lorsqu'un sol possède un indice de polydispersité supérieur à 1 et que les particules ont une certaine solubilité dans leur solvant. Les petites particules ayant une solubilité supérieure à celle des grosses particules, le système aura tendance à solubiliser les premières pour les reprécipiter sur les dernières dans un système polydisperse. Au fur et à mesure que ce processus évolue, la différence d'énergie libre s'accroît ce qui augmente davantage la tendance à la solubilisation sur les petites particules. À la fin du mûrissement, dans les cas limites, il ne reste généralement plus de particules en suspension, mais plutôt une surface plane constituée à même les particules dissoutes. De nombreuses évidences expérimentales appuient l'hypothèse du mûrissement d'Ostwald pour expliquer l'instabilité du PASS. Par exemple, l'ensemencement (*seeding*) avec des particules de PASS séché diminue considérablement la stabilité du PASS. Un taux de cisaillement moins élevé lors du mélange de l'AS à l'alun, un vieillissement de l'AS avant mélange ou l'augmentation de température d'entreposage ont aussi le même effet sur la stabilité du PASS (150). Ces conditions favorisent soit une plus grande polydispersité soit une meilleure solubilisation des particules.

L'évolution de la distribution de masse en fonction du temps, discutée plus loin, supporte aussi l'hypothèse du mûrissement d'Ostwald.

Le SO_4 joue probablement un rôle important dans la stabilité du sol. D'une part, il est un contre-ion à la surface des hydroxydes et, d'autre part, on sait par RMN que l'interaction Al-SO_4 est suffisamment grande pour être détectable dans le PASS concentré. On peut alors suggérer que les ions SO_4 sont adsorbés à la surface des hydroxydes d'Al. Rappelons que les ions divalents adsorbés sur les surfaces favorisent un mode répulsif (voir annexe IV).

Puisque la taille des particules élémentaires, la présence ou non d'AS et la force ionique varient simultanément d'un système à l'autre, il est inutile de proposer quelque hypothèse que ce soit sur les différences entre les systèmes pour expliquer les courbes de compression des figures 45 et 46. On peut tout de même dire que l'interaction entre les particules du PACSO_4 est fortement répulsive puisque la courbe diverge à une fraction volumique ϕ relativement faible. La linéarité des courbes de compression des PACSiSO_4 et PASS sur une échelle semi-logarithmique indique que la compression de la double-couche s'étend sur une grande distance. Le deuxième coefficient du viriel des courbes de compression de ces flocculants, reflétés par la pente des courbes, illustre bien l'influence du SO_4 sur la grandeur des interactions interparticulaires des colloïdes que l'on retrouve dans le PACSiSO_4 par rapport à celles que l'on retrouve dans le PASS. Ainsi, le SO_4 en s'adsorbant à la surface des particules abaisse l'énergie d'interaction interparticulaire sans toutefois permettre l'agrégation.

6.2.2. L'ultrafiltration

6.2.2.1. Considérations théoriques

D'après la figure 49, l'UF d'un échantillon de PASS 2 M Al sur la membrane YM 10 conduit à évaluer un coefficient de rejet σ_0 plus petit que si l'échantillon est préalablement fractionné lors de son l'UF successive sur des membranes de plus en plus sélectives. Cette observation pourrait sembler étonnante puisqu'intuitivement le contraire est attendu. En effet, la concentration en Al est évidemment plus grande lorsque l'échantillon est directement filtré sur la membrane YM 10 que lorsqu'il a préalablement été filtré sur les membranes YM 300, YM 100, et YM 30 avant d'être filtré sur la membrane YM 10, car le fractionnement successif sur des membranes de plus en plus sélectives retire de la suspension tous les colloïdes plus gros que les pores des membranes sur lesquelles elle a été filtrée. La filtration d'un échantillon complet de PASS directement sur la membrane YM 10 devrait favoriser la concentration de polarisation et/ou de gel à la surface de la membrane, ce qui représente une obstruction importante à la séparation des particules par UF et devrait contribuer à augmenter le coefficient de rejet de la membrane.

La différence dans la distribution de masse du PASS selon la méthode d'UF utilisée peut cependant s'expliquer à partir de différentes théories développées à la section 3.2.1. Dans des conditions expérimentales données, le coefficient de transfert k peut être calculé à partir de considérations géométriques par l'équation [6-2] (151):

$$k = \frac{D}{\delta} = 1,94 \left(\frac{D}{b} \right) \left(\frac{\eta}{D} \right)^{1/3} \left(\frac{\omega b^2}{\eta} \right)^{0,746} \quad [6-2]$$

où D =coefficient de diffusion, b =rayon de la membrane, ω =fréquence angulaire du barreau agitateur et η =viscosité dynamique.

Selon cette équation, en représentant D par $k_B T / 6 \pi a \eta$, on trouve $1/\delta \sim (1/\eta)^{0.08}$. Puisque la viscosité varie proportionnellement avec la concentration de soluté, l'épaisseur de la couche de polarisation δ varie avec la concentration de soluté C_B . D'après l'équation de Colton (équation [3-6]), lorsque δ tend vers l'infini, le coefficient de réjection σ_0 tend vers 0. Par ces relations, on trouve que σ_0 varie de façon inversement proportionnelle à C_B , ce qui pourrait expliquer en partie la diminution de σ_0 lorsque C_B augmente (figure 49).

Cet effet peut aussi être prédit par la théorie de Starov et Churaev (125) basée sur la nature physico-chimique des potentiels d'interaction entre un soluté de petite taille et la membrane (voir section 3.2.2.3 et annexe III). Les potentiels structural (équation [III-a]) et d'image (équation [III-b]) tendent vers 0 lorsque C_B augmente puisqu'à cette condition la valeur de constante diélectrique de l'eau libre ϵ_B tend vers la valeur de la constante diélectrique de l'eau liée ϵ_p . Le potentiel d'interaction dû aux forces dispersives (équation [III-c]) est généralement petit par rapport à l'énergie thermique. Ainsi, selon l'équation [3-10], le coefficient de rejet σ_0 tend vers 0 lorsque la concentration C_B augmente.

On sait par RMN (voir figures 24 et 29) que la proportion d'oligomères dans le PASS est plus grande à concentration élevée. Ainsi, C_X / C_{Al3+} augmente lorsque la concentration totale en Al augmente. Par ailleurs, le fractionnement successif sur des membranes de plus en plus sélectives diminue la concentration totale en Al filtrée par la membrane YM 10. Et selon l'équation [3-9], lorsque $C_X'' / C_{Al3+}'' \rightarrow \infty$, $\sigma_{0, Al3+} \rightarrow -\infty$. L'effet de Donnan pourrait donc aussi expliquer la diminution de σ_0 lorsque C_B augmente.

Diverses études montrent que l'effet de Donnan et l'effet des potentiels d'interaction expliquent tous deux également l'influence de la concentration sur σ_0 (125,152). Il est difficile de départager la part des trois effets discutés ici sur les résultats d'UF présentés à la figure 49 car la valeur exacte de C_B est inconnue. Mais toutes choses étant égales, l'UF successive sur

des membranes de plus en plus sélectives peut être utilisée sur une base comparative pour apprécier les différences relatives de la distribution de masse des PASS, PAC et dérivés.

6.2.2.2. L'ultrafiltration de PASS, PAC et dérivés.

La neutralisation partielle d' AlCl_3 concentré par une base jusqu'à un $r_{\text{OH/Al}}=1,5$ entraîne la formation d'un solide $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ dont la taille des particules est suffisamment grande pour donner au PAC un aspect laiteux. Après une brève période de chauffage, le PAC devient peu à peu complètement transparent ce qui indique une dissolution et un réarrangement de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ en des nanoparticules plus petites d'hydroxyde d'Al qui selon toute vraisemblance ont un rayon $< 5\text{-}12\text{\AA}$ (voir figure 50 et (34,77)).

Selon les résultats d'UF présentés à la figure 51, il est aussi possible de tirer quelques conclusions sur les transformations que subit l'AS en passant d'un milieu alcalin à un milieu acide. Lorsque mélangés à la solution d' AlCl_3 concentrée, les AS forment des polyions de rayon hydrodynamique a_H inférieur à 5\AA et des nanoparticules ayant un rayon a_H de $10\text{-}20\text{\AA}$. Plus le $r_{\text{Si/Al}}$ moyen des PACSi augmente, plus la proportion des nanoparticules augmente. Or, on sait par compression osmotique que les particules primaires des AS alcalins synthétisés dans des conditions proches de celles que l'on retrouve lors de la synthèse des PACSi ont un rayon en équivalent monodisperse de 50\AA . Par ailleurs, seulement 24% du SiO_2 passe la membrane à dialyse alors que dans le cas du PACSi 0,04, 40% du SiO_2 est associé à des polyions ayant un rayon $< 5\text{\AA}$. Ceci impliquerait donc que les particules primaires d'AS sont partiellement fragmentées lorsque mélangées en milieu acide. Plus le $r_{\text{Si/(Si+Al)}}$ de l'AS alcalin est élevé, moins la fragmentation est efficace et plus le rayon hydrodynamique moyen en nombre $\langle a_H \rangle_n$ augmente. La fragmentation des AS alcalins lors du mélange en milieu acide est

schématisée à la figure 78. Évidemment, ce schéma n'est qu'une simplification qui ne reflète pas la polydispersité réelle des fragments.

L'analyse élémentaire du précipité d'un PASS 2.5 M Al obtenu après vieillissement révèle que son $r_{\text{Si/Al}}$ n'est que de 0,02 alors qu'initialement le $r_{\text{Si/Al}}$ moyen du PASS est de 0,04. Cette observation laisse croire que les fragments d'AS participent peu au mûrissement d'Ostwald. Étant donné la grande affinité qui existe entre l'Al(III) et le SiO_2 , il est improbable que l'Al des AS s'en détache pour participer au mûrissement.

Au contraire, la fragmentation devrait plutôt favoriser une diminution du $r_{(\text{Si/Al})\text{AS}}$. Mueller *et al* (111) ont détecté la présence d'espèces $\text{Q}_{\text{Al}}^3(3\text{Si})$ mais pas de $\text{Q}_{\text{Al}}^4(4\text{Si})$ dans des AS alcalins. Par ailleurs, l'analyse élémentaire des AS alcalins montre un $r_{\text{Al/Si}}$ de 1,2. On peut alors suggérer qu'au maximum le $r_{(\text{Al/Si})\text{AS}}$ peut être de 3 et qu'au minimum il peut être 1,2.

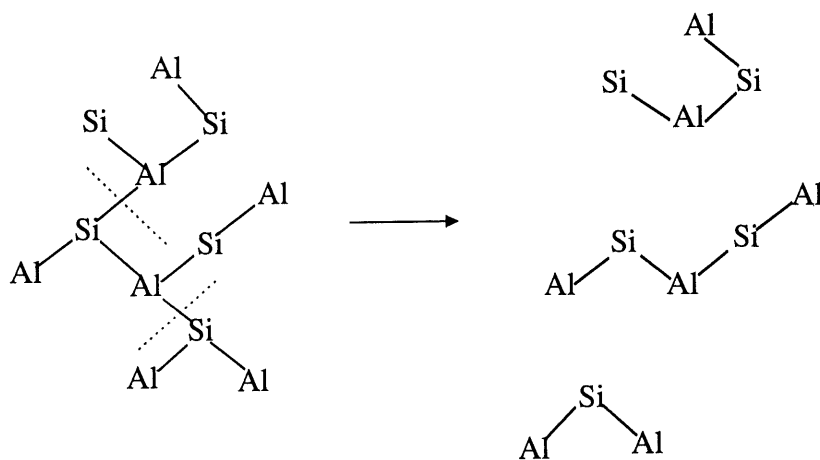


Figure 78. Fragmentation des AS alcalins lors du choc acide.

Selon la figure 52, les particules ayant un $a_H = 12-30\text{\AA}$ ont un $r_{Si/Al}$ plus élevé que les autres particules peu importe le $r_{Si/Al}$ moyen des PACSi. Puisque le déplacement de l'Al vers les grosses particules est associé au déplacement de Si vers les grosses particules, on peut conclure que ce sont donc les AS de $12-30\text{\AA}$ qui font varier la distribution d'Al (ou le $\langle a_H \rangle_n$) des PACSi. Selon les résultats, il est impossible de savoir si ce sont les conditions de synthèse des AS et de mélange des AS à la solution acide ou si ce sont les propriétés chimiques des systèmes qui imposent le a_H auquel le $r_{Si/Al}$ est maximum.

L'UF des PACSO₄ montre que le SO₄ affecte la distribution en Al des espèces présentes (figure 53). Il suffit de peu de SO₄ pour élargir la distribution et augmenter $\langle a_H \rangle_n$ mais l'augmentation du $r_{SO_4/Al}$ de 0,025 à 0,94 a peu d'effet sur $\langle a_H \rangle_n$ (voir tableau 22). Lors de l'UF des PACSO₄ la formation d'un gel est observé sur les membranes YM 10 et YM 1 alors que ce n'est pas le cas avec les PACSi. Ce gel pourrait affecter la sélectivité des membranes. On sait toutefois selon la figure 49, que la sélectivité des membranes n'est pas affectée par le gel au point de masquer les processus survenant lors de l'UF de telles suspensions concentrées. La formation de gel pourrait expliquer que le $r_{SO_4/Al}$ moyen des PACSO₄ n'a pas d'influence significative sur le rayon hydrodynamique moyen $\langle a_H \rangle_n$ des nanoparticules présentes dans ces floculants. Mais il n'est pas dit non plus que la dissolution de Al(OH)_{3(s)} formé lors du mélange de l'aluminate à la solution concentrée d'AlCl₃ et/ou d'Al₂(SO₄)₃ n'est pas limitée en présence de SO₄ chez les PACSO₄.

Le $r_{SO_4/Al}$ moyen des PACSO₄ a une influence certaine sur la distribution du SO₄ (figure 54). Plus le $r_{SO_4/Al}$ moyen augmente, plus le SO₄ se concentre dans les fractions associées aux particules de $a_H < 5\text{\AA}$. Ceci pourrait impliquer une affinité du SO₄ pour les particules laquelle serait régie par un équilibre de surface.

À la figure 55, on remarque que le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ de la fraction $<12\text{\AA}$ est inférieur au $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ moyen des PACSO_4 alors que les $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ des fractions $>12\text{\AA}$ lui est supérieur. Ceci impliquerait que le SO_4 a une affinité pour les particules présentes chez les PACSO_4 (en considérant qu'il y a peu de particules $<12\text{\AA}$). Le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ est maximum à $a_H = 18\text{\AA}$ possiblement parce que ce sont surtout des particules qui sont retenues et qu'elles se concentrent dans cette fraction. Alors que le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ des fractions passe par un maximum à $a_H = 18\text{\AA}$ chez les PACSO_4 , il passe par un minimum chez le PAS. Ceci pourrait s'expliquer par une saturation du SO_4 à la surface. On pourrait suggérer que plus le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ moyen des PACSO_4 augmente, plus le SO_4^{2-} déplace Cl^- comme contre-ion des particules d'hydroxydes d'Al jusqu'à ce qu'il y ait saturation à leur surface.

Contrairement à ce qui est observé avec les PACSO_4 , le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ moyen des flocculants a une influence sur la distribution de masse de l'Al des PACSiSO_4 (figure 56). Cette influence se répercute sur $\langle a_H \rangle_n$. Mis à part pour PASS, $\langle a_H \rangle_n$ augmente en fonction du $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ moyen des PACSiSO_4 (voir tableau 23). Cette observation suggère une interaction spécifique du SO_4 avec les AS plus forte qu'avec les hydroxydes d'Al. Il est difficile de savoir si cette interaction limite la formation de gel ou si elle consiste à limiter la fragmentation de l'AS alcalin lors du choc acide.

En comparant les figures 54 et 58, il semble clair que la présence de SiO_2 affecte la distribution de SO_4 . Le SO_4 tend à se concentrer avec les particules de 12\AA au fur et à mesure que le $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ moyens des PACSiSO_4 augmente. Par ailleurs, en comparant la distribution de SO_4 des PACSO_4 avec celle des PACSiSO_4 on remarque que le SO_4 chez les PACSiSO_4 se retrouve plutôt avec les particules de 12\AA alors que chez les PACSO_4 il se retrouve avec les ions (fraction $<5\text{\AA}$). Ces observations appuient l'hypothèse de l'interaction spécifique des AS avec le SO_4 .

6.3. Cinétique de précipitation

À partir des résultats de turbidimétrie, il est possible de suggérer quelques hypothèses sur le mode de précipitation du PASS en fonction de son taux de dilution. Selon les données rapportées au tableau 25, l'ordre de la réaction de précipitation $n=1/2$ pour un PASS 2,5 M Al (non-dilué) et plafonne à $n=1$ pour un PASS 1,0 et 0,7 M Al. Un ordre réactionnel non-entier (1/2) implique nécessairement une réaction complexe et appuie en ce sens l'hypothèse du mûrissement d'Ostwald pour expliquer la précipitation du PASS concentré.

L'augmentation du nombre de particules diffusant la lumière détectables par turbidimétrie est en partie explicable par la théorie de l'agrégation en champ moyen de Smoluchowski. La formation irréversible de particules diffusantes de taille critique s dans un système où la densité de particules i tend vers 0 est régie par la réaction binaire suivante:



Si on considère que la réaction des particules de taille s avec d'autres particules de tailles supérieures ou inférieures à s ne change pas leur capacité à diffuser la lumière, le taux de formation de ces particules est donné par l'équation générale:

$$\frac{d\tau}{dt} \approx \frac{dC_s}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=s} k_{i,j} n_i(t) n_j(t) \quad [6-4]$$

L'ordre réactionnel est 2 et la constante de réaction $k_{i,j}$ change pour chaque couple i, j .

L'équation [6-4] décrit de façon générale une agrégation irréversible dite *péricinétique* i.e. une agrégation engendrée par le mouvement Brownien des particules qui favorise les

collisions interparticulaires. L'agrégation peut aussi être expliquée par un processus *orthocinétique* au cours duquel l'agitation de la suspension favorise le contact de particules. Le taux de formation des particules de taille s en considérant une suspension homogène est donné par l'équation [6-5] (153):

$$\frac{d\tau}{dt} \approx \frac{dC_s}{dt} = \frac{4\alpha_c \phi \gamma n}{\pi} \quad [6-5]$$

où α_c est le coefficient de collision efficace, ϕ est la fraction volumique et γ est le taux de cisaillement. Selon l'équation [6-5], le taux d'agrégation orthocinétique est une réaction de pseudo-premier ordre.

En présumant de l'additivité des mécanismes, le taux d'agrégation global est donné par la somme des équations [6-4] et [6-5]:

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=s} k_{i,j} n_i(t) n_j(t) + \frac{4}{\pi} \alpha_c \phi \gamma n \quad [6-6]$$

Toutefois, les grosses particules ($\langle a_H \rangle > 0,5 \mu\text{m}$) ne seront pas soumises de façon importante au mouvement Brownien et le premier terme de l'équation [6-6] devient négligeable par rapport au deuxième dans une suspension constituée de ces particules. Or, ce sont justement les particules ayant un rayon moyen $\langle a_H \rangle$ supérieur à $0,5 \mu\text{m}$ qui sont détectées par turbidimétrie. L'agrégation orthocinétique pourrait expliquer l'ordre réactionnel $n=1$ déterminé pour les systèmes de PASS dilués.

Ainsi, le mode de précipitation passerait d'un processus dû uniquement au mûrissement d'Ostwald à un processus d'agrégation orthocinétique au fur et à mesure que le taux de

dilution augmente jusqu'à ce que la concentration atteigne 1,0 M Al. À cette concentration ou en deçà, seule l'agrégation orthocinétique expliquerait la précipitation.

La cause du changement du mode de précipitation lors de la dilution vient probablement d'un effet de charge de surface des particules colloïdales présentes. Cet effet de charge peut être rationalisé par de l'analyse du $r_{\text{SO}_4/\text{Al}}$ et du % en Al du retentat du PASS dilué à différents taux. Plus le PASS est dilué, plus le nombre et/ou la taille des colloïdes augmente et moins ceux-ci ont de contre-ions SO_4^{2-} (figures 63 et 64), ce qui implique une augmentation de leur $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ lors de la dilution. On peut donc conclure que la dilution entraîne la formation d'espèces peu chargées, probablement des hydroxydes amorphes à en juger par les spectres DRX et spectres IR (figures 67 et 66). Une autre évidence expérimentale confirme l'augmentation du $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ du précipité lors de la dilution: le $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ du surnageant inférieur à 1,5 entraîne nécessairement que le $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ du précipité soit supérieur à 1,5.

Deux mécanismes peuvent expliquer l'augmentation du $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ du précipité; soit que la dilution favorise un transfert des OH^- entre des particules de différentes natures, soit que la dilution entraîne l'hydrolyse et la formation de nouveaux hydroxydes. Si la première hypothèse s'avérait exacte, le $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ des espèces non-précipitées (surnageant) devrait diminuer de façon proportionnelle à la dilution. Or ce n'est pas ce qui est observé. Seule l'hydrolyse lors de la dilution peut alors expliquer l'augmentation du % en Al retenu après dilution et le $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ constant du surnageant.

Ainsi, on peut présumer que la formation d'hydroxydes par hydrolyse lors de la dilution constituerait une première étape rapide dont la cinétique serait indépendante du taux de dilution. Le réarrangement des hydroxydes par mûrissement d'Ostwald ou par agrégation orthocinétique serait l'étape lente du processus de précipitation dont le temps d'induction est inversement proportionnel à la dilution (i.e. au $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ des hydroxydes). La diminution du

temps d'induction avec la dilution pourrait s'expliquer par une augmentation graduelle du coefficient de collision efficace des particules lors de l'augmentation du $r_{OH/Al}$.

Les spectres IR montrent une bande d'absorption à 625 cm^{-1} laquelle est associée au lien $Al^{VI}-OH$ bien qu'elle puisse aussi être due à une bande d'absorption du SO_4 (voir tableau 6, section 3.1). Aucune des autres bandes associées aux différents liens $Al-O$ n'est détectable. Par ailleurs, les spectres RMN révèlent qu'il y a moins d'interactions $Al-SO_4$ à faible concentration qu'à concentration élevée. La diminution du nombre d'interactions $Al-SO_4$ concomitante à l'augmentation du $r_{OH/Al}$ des hydroxydes pourrait expliquer le changement du mode de précipitation. Ainsi, plus le PASS est concentré, plus il y a de SO_4 à la surface des hydroxydes et moins ceux-ci peuvent s'agréger. La précipitation du PASS concentré, puisqu'elle survient, ne peut alors être due qu'au long processus de mûrissement d'Ostwald ce qui explique l'augmentation du temps d'induction observé par turbidimétrie par rapport aux PASS dilués.

Le PASS concentré, dont le pH après synthèse est de 3,40, a été dilué avec de l'eau désionisée de pH 3,46. Or, le pH du surnageant est supérieur à 3,40 et augmente avec le taux de dilution jusqu'à 3,62 bien que le $r_{OH/Al}$ du surnageant soit stable et inférieur à la valeur moyenne initiale de 1,5. Dans ces circonstances, l'augmentation de pH du surnageant s'explique difficilement.

Les résultats présentés aux figures 68 et 69 appuient l'hypothèse du mûrissement d'Ostwald pour expliquer la cause de l'instabilité du PASS. En effet, la filtration, en retirant les hydroxydes d'Al de grosse taille, réduit l'indice de polydispersité des particules en suspension et coupe ainsi leur effet moteur sur le processus de mûrissement. Ainsi, plus les pores de la membrane utilisée pour filtrer le PASS sont petits, plus l'indice de polydispersité diminue et plus le temps d'induction augmente. À la limite, la filtration du PASS sur une membrane

YM 10 résout carrément son problème d'instabilité. D'autre part, la variation de la distribution de masse du PASS en fonction du temps est aussi caractéristique du mécanisme de mûrissement; les petites particules, à cause de leur plus grande énergie de surface, sont les premières à se dissoudre pour précipiter sur les plus grosses. Tant et aussi longtemps que ces petites particules restent en suspension, les particules de taille intermédiaire maintiennent leur nombre.

Le PO_4 bloque efficacement le mûrissement. Cet effet bloquant a d'ailleurs été utilisé pour stabiliser les PASS (150). On sait que le PO_4 complexe l' Al(III) et qu'il peut même forcer l'échange de ligand avec les hydroxydes d' Al (154). C'est probablement cette grande affinité de PO_4 pour les hydroxydes qui limite leur dissolution lors du mûrissement. Par contre, l'ajout d'halogénures dans le PASS favorise plutôt sa précipitation. On sait que le fluor est un bon ligand de l' Al(III) et devrait normalement jouer le même effet que le PO_4 . Mais F^- est aussi un bon ligand de SiO_2 et il pourrait annuler le rôle stabilisant de SiO_2 dans le PASS. La complexation de SiO_2 par F^- libérerait les hydroxydes des AS augmentant ainsi la quantité d'hydroxydes qui participent au mûrissement. Malheureusement, l'étude de l'effet de NaI et NaCl sur le processus de précipitation ne permettent pas de proposer d'hypothèses sur leur rôle déstabilisant.

CONCLUSION

Les travaux présentés dans cette thèse permettent d'ajouter aux connaissances sur les agents flocculants à base d'Al(III) concentré (2,5 M Al) et préhydrolysé ($r_{OH/Al}=1,5$). Par exemple, l'étude des AS par compression osmotique révèle que les propriétés colloïdales (taille, charge effective) et chimique ($r_{Si/Al}$ des particules) des AS riches en aluminate (AS 0,04 et 0,12) sont relativement semblables. Ces systèmes sont attractifs ce qui implique que les AS utilisés pour la synthèse des PASS seront toujours instables peu importe leur degré d'alcalinité. Les AS riches en silicate sont soit répulsifs (AS 0,98), soit attractifs (AS 0,91) selon qu'ils sont formés dans un environnement peu alcalin ($r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}=0,31$) ou très alcalin ($r_{Na_2O/(SiO_2+AlO_2)}=1,25$), respectivement.

La compression osmotique révèle aussi que les PACSO₄ 0,05, PACSiSO₄ 0,05 et PASS sont des systèmes répulsifs, *i.e.* qu'ils ne s'agrègent pas spontanément. Le mûrissement d'Ostwald explique l'instabilité observée du PASS. L'UF ayant montré que le sulfate a une affinité avec les hydroxydes d'Al, il s'adsorberait à la surface de ceux-ci lors du mélange de l'AS avec l'alun concentré. Il empêcherait ainsi les particules d'atteindre un minimum attractif. Par ailleurs, il est reconnu que le sulfate accélère la formation d'hydroxydes d'Al. Le sulfate a donc un rôle antagoniste; d'un côté il stabilise le système en empêchant l'aggrégation des particules, mais d'un autre côté il favorise la déstabilisation du système par mûrissement.

La mise au point d'une méthode d'UF à sec permet d'utiliser cette méthode sur une base comparative afin de caractériser les suspensions colloïdales denses. En combinant les résultats d'UF à sec des PASS, PAC et dérivés à ceux de compression osmotique, il apparaît clair que l'AS alcalin est fragmenté au cours de la synthèse des flocculants concentrés. Les résultats

d'UF montrent aussi que les AS acides participent peu au mûrissement d'Ostwald. Leur $r_{Al/Si}$ est situé entre 1,2 et 3 mais il est probablement plus près de 3 que de 1,2. Les AS acides fixeraient donc une quantité importante d'hydroxydes, diminuant d'autant le $r_{OH/Al}$ effectif des flocculants. Leur effet stabilisant sur les PASS pourrait en partie s'expliquer ainsi. Le titrage des fractions du PASS obtenues par UF montre que le $r_{OH/Al}$ des particules colloïdales (AS et hydroxydes) est environ 2. Si la taille des particules formées est proportionnelle au $r_{Si/Al}$, elle est indépendante du $r_{SO4/Al}$. Le sulfate ne fait que favoriser la gélotion des particules sans affecter leur taille. En d'autres mots, le silicate se trouve partie intégrante de la matrice des particules d'AS et a un rôle passif dans le processus de déstabilisation des PASS alors que le sulfate qui n'est qu'un ion soluble y joue un rôle actif. Le schéma à la figure 79 illustre le type de particules tels les AS acides et hydroxydes polydisperses qui se retrouvent dans les PACSiSO₄ et PASS. Les espèces solubles d'Al(III) (monomères et oligomères) ont volontairement été négligées. Le contre-ion SO₄²⁻ est présenté soit sous sa forme soluble, soit sous sa forme adsorbée aux surfaces des hydroxydes d'Al. Le $r_{OH/Al}$ des particules est environ 2 et le $r_{Si/Al}$ est supérieur à 0,04 puisque les espèces solubles d'Al ne sont pas représentées.

Les études cinétiques permettent d'appuyer les interprétations déduites à partir des expériences de compression osmotique et d'UF. En effet, l'ordre de réaction de la précipitation du PASS non-dilué étant non-entier implique une réaction complexe et soutient en ce sens l'hypothèse du mûrissement. D'autre part, la dilution du PASS entraîne rapidement la formation d'hydroxyde d'Al(III) amorphes qui pourront ensuite s'agréger par un processus orthocinétique caractérisé par un ordre réactionnel $n=1$. La méthode d'analyse ne permet pas de détecter une agrégation péricinétique, pour laquelle $n=2$, survenant dans les premiers instants de l'agrégation *i.e.* avec des particules trop petites pour être détectées par turbidimétrie. Le processus de précipitation du PASS après filtration et la variation de la distribution des particules en fonction du temps appuient aussi l'hypothèse du mûrissement.

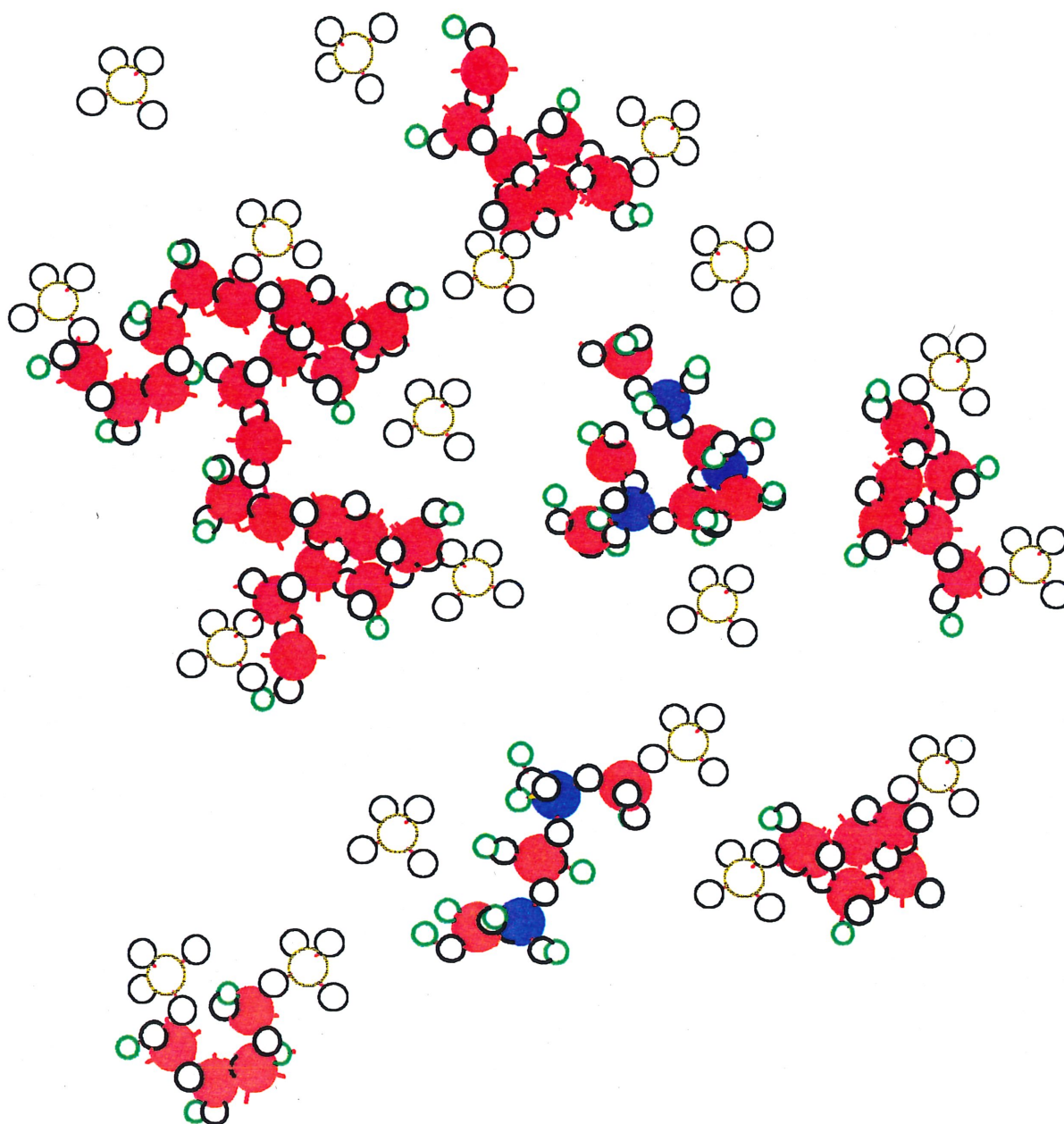


Figure 79. *Illustration schématique des particules contenues dans le PASS.* — Al, — Si, — H, — O, — S.

Par ailleurs, le phosphate bloque efficacement le processus de précipitation à cause de sa grande capacité à complexer l'Al(III).

De plus, ces travaux permettent de rationaliser l'influence du silicate et/ou du sulfate sur la spéciation de l'Al(III) lors de la dilution des flocculants. Ainsi, à partir des expériences de titrage alcalimétrique et d'analyses de RMN, IR et DRX ($[Al]=0,1-0,01$ M et $r_{OH/Al}=1,5-2,4$), il semble clair que le silicate inhibe de façon active la formation du tridécamère Al_{13} . Le silicate diminue la charge de l' Al_{13} étant donné l'affinité particulière qu'ils ont entre-eux. La cinétique de formation de cette espèce avec ou sans silicate est aussi mise en évidence; une certaine période de temps est nécessaire pour permettre l'établissement de conditions favorables à sa formation. Une trop longue période de temps favorise chez le PAC 0,7 M Al et $r_{OH/Al}=2,0$ la transformation d' Al_{13} en un polymère de structure voisine.

Les résultats de RMN et d'IR corroborent l'hypothèse de Masion *et al* (33) au détriment de l'hypothèse de Bertsch (40) au sujet du mécanisme de formation du tridécamère. La plus faible quantité d' Al_{13} formée à partir du PAC par rapport à celle obtenue par la synthèse de Akitt et Farthing (14) révèle que les particules colloïdales en milieu concentré se réarrangent très lentement en espèces solubles. C'est pourquoi le rendement de synthèse d' Al_{13} à partir de PAC est moins bon.

D'autre part, le sulfate joue plutôt un rôle indirect sur la formation d' Al_{13} à des concentrations en Al et à des $r_{OH/Al}$ identiques. Le sulfate favorise la formation d'hydroxydes d'Al amorphes ce qui diminue le $r_{OH/Al}$ des espèces solubles. De plus, il gêne la dissolution des hydroxydes en espèces solubles dont l' Al_{13} . Un faible $r_{SO_4/Al}$ permet toutefois la formation d' Al_{13} et la spectroscopie IR indique que cette espèce se retrouve sous forme agrégée. Contrairement au silicate, le sulfate n'affecte pas la forme cristalline de l' Al_{13} solide. Il ne fait que diminuer le nombre d'objets diffusants. En général, le silicate et le sulfate combinent

leurs effets délétères sur la formation du tridécamère. Dans ces conditions, on peut dire que l'efficacité flocculante du PASS en condition normale d'utilisation tient plus de sa grande capacité à former rapidement un hydroxyde amorphe qu'à sa capacité de former des espèces solubles complexes tel Al_{13} qui auraient un quelconque pouvoir coagulant.

Ainsi, à partir des résultats dont les interprétations sont résumées ici, il est désormais possible de se faire une image un peu plus exacte de ce qu'est un PASS et qu'elles sont les causes de son instabilité. De plus, la synthèse de produits, nouveaux par leur composition ($PACSi$ et $PACSiSO_4$) et/ou par leur méthode de synthèse (PAC et $PACSO_4$), ainsi que la rationalisation de l'influence du silicate et du sulfate sur la spéciation de l' $Al(III)$ font que cette thèse apporte un éclairage différent sur les systèmes aqueux d' $Al(III)$. La meilleure compréhension de ces systèmes en rendra plus aisé le contrôle et permettra, espérons-le, d'élargir concrètement les utilisations et applications technologiques des agents flocculants préhydrolysés à base d' $Al(III)$.

ANNEXE I

Aspects fondamentaux sous-jacents au processus d'osmose inverse (121)

L'énergie libre de Gibbs est donnée par

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

À T et n constants,

$$dG = Vdp$$

Par ailleurs, on sait que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,n_j} = \mu_i$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{n_j} &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p}\right)_{n_j} = \bar{v}_i \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial p}\right)_{n_j} &= \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{n_j} = \bar{v}_i \end{aligned}$$

d'où

$$d\mu_i = \bar{v}_i dp.$$

Pour le solvant s de chaque côté d'une membrane sélective à j (i.e. j du côté II seulement, voir figure I-1):

$$d\mu_s = \bar{V}_s dp$$

$$\int_{\mu_{(p=1)}^I}^{\mu_{(p=1)}^{II}} d\mu_s^I = \int_{p=1}^{p=1} \bar{V}_s dp = 0$$

et

$$\int_{\mu_{(p=1)}^{II}}^{\mu_{(p=p)}^{II}} d\mu_s^{II} = \int_{p=1}^{p=p} \bar{V}_s dp \Rightarrow \mu_{s(p)}^{II} = \mu_{s(p=1)}^{II} + \int_1^p \bar{V}_s dp.$$

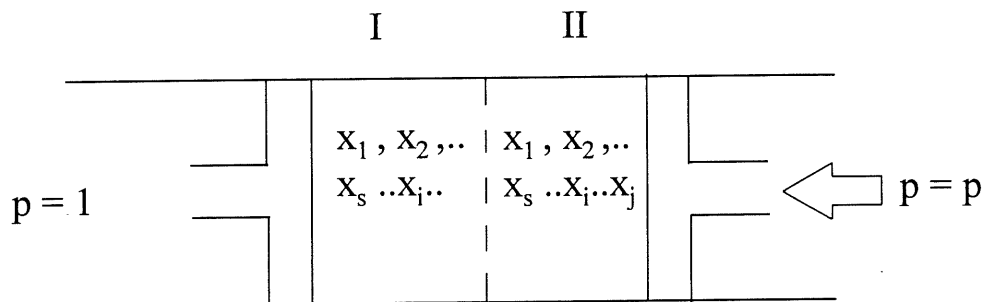


Figure I-1. *Cellule à ultrafiltration (UF)*

À l'équilibre,

$$\mu_{s(p=1)}^I = \mu_{s(p=p)}^{II}$$

$$\mu_{s(p=1)}^I = \mu_s^o + RT \ln a_{s(p=1)}^I$$

$$\mu_{s(p=1)}^{\text{II}} = \mu_s^o + RT \ln a_{s(p=1)}^{\text{II}}$$

$$\mu_{s(p=1)}^{\text{I}} = \mu_{s(p=1)}^{\text{II}} + \int_I^p \bar{V}_s dp$$

$$RT \ln a_{s(p=1)}^{\text{I}} = RT \ln a_{s(p=1)}^{\text{II}} + \int_I^p \bar{V}_s dp$$

$$a_s^{\text{II}} = a_s^{\text{I}} \exp \left(\frac{- \int_I^p \bar{V}_s dp}{RT} \right)$$

où $a_s = \gamma_s X_s$ pour $\gamma_s =$ coefficient d'activité
 $X_s =$ fraction molaire

De façon générale:

$$X_s = 1 - \sum_{i \neq s} \nu_i X_i$$

où $\nu_i =$ coefficient stoechiométrique de l'espèce i .

Ici,

$$X_s^{\text{I}} = 1 - \sum_{i \neq s, j} \nu_i X_i^{\text{I}}$$

et

$$X_s'' = 1 - \alpha v_j X_j'' - (1 - \alpha) X_j'' - \sum_{i \neq s, j} v_i X_i''$$

pour j un polyélectrolyte associé, i un électrolyte fort et où α = coefficient de dissociation.

Par ailleurs, pour un électrolyte à l'équilibre,

$$\bar{\mu}_{i \neq s, j}^I (p=1) = \bar{\mu}_{i \neq s, j}^{II} (p=p)$$

où $\bar{\mu}$ est le potentiel électrochimique.

Sachant que $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_{i+} + \bar{\mu}_{i-}$, alors:

$$\begin{aligned} v_i \mu_{i+}^o I + v_i RT \ln a_{i+}^I (p=1) + v_{i+} z_+ F \psi^I + v_{i-} \mu_{i-}^o I + v_{i-} RT \ln a_{i-}^I (p=1) + v_{i-} z_- F \psi^I = \\ v_i \mu_{i+}^o II + v_i RT \ln a_{i+}^{II} (p=1) + v_{i+} z_+ F \psi^{II} + v_{i-} \mu_{i-}^o II + v_{i-} RT \ln a_{i-}^{II} (p=1) + v_{i-} z_- F \psi^{II} + \int_1^p \bar{V}_i dp \end{aligned}$$

Puisque $v_{i+} Z_{i+} = -v_{i-} Z_{i-}$ et que $\mu_{i+}^o I = \mu_{i+}^o II$;

$$v_{i+} RT \ln a_{i+}^I (p=1) + v_{i-} RT \ln a_{i-}^I (p=1) = v_{i+} RT \ln a_{i+}^{II} (p=1) + v_{i-} RT \ln a_{i-}^{II} (p=1) + \int_1^p \bar{V}_i dp$$

$$(v_{i+} + v_{i-}) RT \ln a_{i+}^I a_{i-}^I (p=1) = (v_{i+} + v_{i-}) RT \ln a_{i+}^{II} a_{i-}^{II} (p=1) + \int_1^p \bar{V}_i dp$$

$$v_i RT \ln a_{i(p=1)}^I = v_i RT \ln a_{i(p=1)}^{II} + \int_1^p \bar{V}_i dp$$

ou bien

$$a_{i(p=1)}^{II} = a_{i(p=1)}^I \exp \left(\frac{-\int_1^p \bar{V}_i dp}{v_i RT} \right).$$

D'autre part,

$$X_s^{II} = 1 - \alpha v_j X_j^{II} - (1 - \alpha) X_j^{II} - \sum_{i \neq s, j} v_i X_i^{II}$$

$$X_s^{II} = \frac{y_s^I X_s^I}{y_s^{II}} \exp \left(\frac{-\int_1^p \bar{V}_s dp}{RT} \right) = 1 - \alpha v_j X_j^{II} - (1 - \alpha) X_j^{II} - \sum_{i \neq s, j} v_i \frac{y_i^I X_i^I}{y_i^{II}} \exp \left(\frac{-\int_1^p \bar{V}_i dp}{v_i RT} \right)$$

où $y_i^I \neq y_i^{II}$ à cause de l'effet Donnan.

Pour un cas idéal (i.e. un polymère organique dans solvant organique): $\alpha, X_i = 0$,

$y_s^I = y_s^{II} = 1$, et $\bar{V}_s \neq f(p)$, $X_s^I = 1$ et

$$1 - X_j^{II} = \exp \left(\frac{-\bar{V}_s \Pi}{RT} \right)$$

Si $X_j^{II} \ll 1$;

$$\frac{\bar{V}_s \Pi}{RT} \approx X_j^{II} \quad \text{ou} \quad \Pi \approx \frac{RT X_j^{II}}{\bar{V}_s} \quad (\text{relation de Gibbs})$$

ANNEXE II

II.1. Modèle de résistance (121)

Ce modèle utilise le concept de résistances en série pour décrire J_v .

$$J_v = \frac{\Delta p_T}{R_T \eta} \quad [\text{I-a}]$$

où Δp_T est la pression transmembranaire, η est la viscosité et R_T est la résistance totale de la membrane (m^{-1}). La résistance R_T est composée d'au moins quatre résistances; R_m , la résistance intrinsèque de la membrane; R_f , la résistance due à l'obstruction des pores; R_p , la résistance due à la polarisation et R_G , la résistance du gel. Les deux premières sont fonction de la pression et sont généralement remplacées par $\theta \Delta p_T$ où θ représente les propriétés de transfert de masse propres au système considéré. Ainsi, l'équation [I-a] devient

$$J_v = \frac{\Delta p_T}{\eta(R_m + R_f + \theta \Delta p_T)}$$

À basse pression, $R_m + R_f \gg \Delta p_T$ et $J_v = f(p)$ (flux contrôlé par la pression). À pression élevée, $R_m + R_f \ll \Delta p_T$ et $J_v \neq f(p)$; $J_v \rightarrow 1/\theta$ (flux contrôlé par le transfert de masse).

II.2. Modèle osmotique (121)

La pression transmembranaire Δp_T est la résultante de la pression appliquée (p) et la pression osmotique à la membrane (Π_m). Lorsque des particules chargées sont accumulées à la surface de la membrane, Π_m peut devenir $\geq p$. Puisque $\Pi_m = f(C_{rm})$ et $C_{rm} = C_{rB} \exp(J_v/k)$ (équation [3-2]);

$$J_v = \frac{p - \Pi_m}{R_T \eta} = \frac{p - f(C_{rB} \exp(J_v / k))}{R_T \eta} \quad [\text{II-b}]$$

ANNEXE III

Potentiels d'interaction des ions avec la surface interne des pores (125).

Bien qu'il s'agisse des mêmes potentiels que ceux décrits en annexe IV, leur expression mathématique diffère puisque les conditions limites sont différentes. Le potentiel Φ réfère aux interactions entre un ion dans un pore et la surface interne du pore alors que le potentiel $\omega(r)$ décrit les interactions entre deux particules considérées planes.

$$\Phi_{structural} = \frac{(eZ)^2}{2a_{\pm}} \left(\frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_B} \right) \quad \text{[III-a]}$$

où ε_p =constante diélectrique de l'eau liée et ε_B =constante diélectrique de l'eau libre.

$$\Phi_{image} = \frac{\frac{(eZ)^2}{2\varepsilon_p} \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + \varepsilon_B} \right) \ln(H/a_{\pm} - 1)}{H - 2a_{\pm}} \quad \text{[III-b]}$$

où H =diamètre du pore et ε_m =constante diélectrique de la membrane.

$$\Phi_{VDW} = -k_B T \ln \left\{ \frac{1}{H} \int_r^{H-r} \exp \left\{ \left(\frac{A}{k_B T} \right) \left[\frac{1}{x^3} + \frac{1}{(H-x)^3} \right] \right\} dx \right\} \quad \text{[III-c]}$$

où A =constante des forces dispersives (constante de Hamaker).

ANNEXE IV

Fonctions des énergies d'interaction entre deux surfaces planes, lyophobes et chargées en présence d'un électrolyte.

IV.1. Potentiels répulsifs

IV.1.1. Le potentiel structural

Le potentiel structural ou d'hydratation s'exerce sur une courte échelle (20-30Å). Les premières couches moléculaires d'eau hydratant les contre-ions adsorbés aux surfaces sont un obstacle parfois non-négligeable à leur rapprochement (132). L'adsorption aux surfaces est d'autant plus forte que le potentiel de surface (ψ_0) ou la densité de charge (σ_0 , à ne pas confondre avec le coefficient de rejet) sont élevés. Le travail nécessaire pour retirer l'eau liée aux ions augmente de façon exponentielle lorsque la distance à la surface diminue et cette fonction exponentielle possède une constante caractéristique généralement située entre 2,6 et 2,8 Å (137). Lors du rapprochement de deux surfaces planes, des résultats expérimentaux montrent que le travail effectué s'entre couperait de minima dont la périodicité correspondrait au diamètre d'une molécule d'eau (135). Une faible valeur de la constante de Hamaker et/ou une quantité élevée de contre-ions adsorbés peuvent faire en sorte que le minimum le plus bas soit tout de même plus élevé que le minimum de van der Waals. Il arriverait même certaines conditions où ces minima ne sont jamais attractifs (135). Par exemple, une concentration élevée d'ions entraînant l'adsorption de contre-ions à la surface empêchera l'atteinte du minimum de van der Waals. Les énergies d'échange et de mélange défavorisent alors l'expulsion des ions adsorbés. Les facteurs déterminants sont généralement la concentration

d'ions et le pH (155). Cet effet est plus aigu lorsque les contre-ions adsorbés sont divalents (156).

$$\omega^{sr}(r) = K \exp(-r / \xi)$$

où ξ = longueur caractéristique des interactions structurales (2-3Å) et K = constante empirique.

IV.1.2. Le potentiel électrostatique

L'interaction électrostatique entre les double-couches de deux particules suffisamment éloignées l'une de l'autre ($r > 100\text{\AA}$) peut être traitée sur la base de la théorie D.L.V.O. développée simultanément et indépendamment par Derjaguin et Landau en U.R.S.S. et par Verwey et Overbeek aux Pays-Bas. Ces deux derniers ont élégamment dérivé une expression du le potentiel répulsif pour deux particules qui se rapprochent en combinant les travaux de Debye et Hückel sur les champs électriques des ions et la théorie du champ moyen de Poisson et Boltzmann (157).

Dans les cas simples, la répulsion électrostatique des double-couches est fonction du potentiel de surface ψ_o et de la force ionique et varie de façon exponentielle avec la distance entre les plaques. Lorsque des ions sont expulsés des doubles-couches, la capacitance de la double-couche diminue et une fonction de correction doit être introduite afin de moduler le potentiel répulsif selon la variation de ψ_o et/ou de σ_o (158). Dans le cas où ψ_o reste constant et σ_o diminue, il y a neutralisation de charge par adsorption d'ions aux surfaces. (159)

$$\omega^{elec}(r) = \frac{64nk_B T \gamma^2 \exp(-2\kappa r)}{\kappa} f(r)$$

où

$$\gamma = \tanh \frac{ze\psi_o}{2k_B T}$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e}{\varepsilon k_B T} \sum_i \rho_i z_i^2$$

et où $f(r)$ est une fonction de correction pour tenir compte de la variation de ψ_o et/ou σ_o lorsque $r \rightarrow 0$. De nombreuses autres expressions de $\omega^{elec}(r)$ sont applicables selon diverses approximations. Par exemple, pour deux particules sphériques, identiques et éloignées ayant un $\psi_o > 100\text{mV}$;

$$\omega^{elec}(r) = \frac{\varepsilon a^2 \psi_o^2 \exp(-\kappa(r-2a))}{r} f(r) \quad [\text{IV-1}]$$

où a est le rayon des particules.

IV.1.3. Le potentiel électronique

Le potentiel répulsif de nature électronique s'exerce sur une très courte échelle (129,160). La règle d'exclusion de Pauli permet d'expliquer le caractère hautement répulsif de ce potentiel. En effet, la compénétration des orbitales électroniques des atomes à la surface de deux particules très rapprochées ($< 1\text{\AA}$) l'une de l'autre engendre une vive répulsion qui diminue approximativement comme $1/r^{12}$.

$$\omega^e(r) \approx \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{r_o}{r} \right)^{12}$$

où r_o = distance du minimum de van der Waals.

IV.2. Potentiels attractifs

IV.2.1. Le potentiel de van der Waals

La théorie de Lifshitz (161) décrit complètement le potentiel d'interaction de van der Waals $\omega^{LW}(r)$ entre deux particules en fonction de leur distance respective. Cette théorie intègre à la fois les forces attractives retardées et non-retardées (161) mais sa grande complexité limite son application, si bien que les forces retardées et non retardées sont souvent considérées séparément (162).

Deux particules ayant un rayon de courbure suffisamment grand et/ou suffisamment près l'une de l'autre, peuvent être considérées comme étant planes. Dans ce cas, l'énergie potentielle attractive non-retardée varie comme $1/r^2$ et est proportionnelle à une constante appelée constante de Hamaker. Cette dernière dépend de la constante diélectrique des atomes constituant la surface et de leur fréquence caractéristique d'absorption (163). À une certaine distance entre les surfaces, un retard de phase s'établit dans le mouvement des dipôles d'une surface par rapport à ceux de l'autre surface. Au fur et à mesure que la distance augmente, ce retard s'accroît puis devient incohérent. L'énergie retardée varie comme $1/r^3$ pour deux plans et est proportionnelle à une constante qui s'apparente à la constante de Hamaker (162).

Bien qu'approximatives, certaines simplifications fort acceptables de la théorie de Lifshitz permettent de traiter simultanément les deux types de forces grâce à des fonctions de correction (164, 166).

$$\omega^{LW}(r) = \frac{-A}{12\pi r^2} h(r)$$

où la constante de Hamaker

$$A = \frac{6\pi}{16\sqrt{2}} h\omega_{uv} \frac{(\epsilon_s - 1)^2}{(\epsilon_s + 1)^{3/2}} + \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{(\epsilon_s - 1)}{(\epsilon_s + 1)} \right)^2$$

et où $h(r)$ est une fonction de correction pour tenir compte des retards de phase. Lifshitz donne une définition plus formelle de $\omega^{LW}(r)$ (161). L'énergie associée à cette attraction peut aussi être déduite par la mesure de l'angle de contact d'une goutte de solvant sur la surface selon l'équation de Young-Dupré (167,168).

IV.2.2. Interactions lyophobes (169)

La formation de paires d'ion à la surface pourrait être la cause d'une interaction lyophobe à longue portée dont l'origine reste toutefois imprécise mais qui a indirectement été détectée grâce à la machine de force sur de nombreux systèmes.

$$\omega^{lyo}(r) = -B \exp(-r / \lambda)$$

où B =constante empirique

λ =longueur caractéristique des interactions lyophobes (120-160 Å)

IV.2.3. Le potentiel d'image

Lorsque les surfaces des particules sont à proximité (6 à 20Å), les corrélations d'ions engendrent des forces d'image. Ces forces attractives, insoupçonnées par la théorie D.L.V.O., sont néanmoins non-négligeables. Elles sont provoquées par le déficit en co-ions autour d'un ion central situé dans la couche d'une particule. Ce déficit agit alors comme une

charge supplémentaire qui attirera d'autant les contre-ions provenant de la double-couche d'une autre particule à l'approche des deux doubles couches (156,170). De telles interactions donnent lieu à des corrélations ions-ions, ions-surface, ions-double-couche, surface-double-couche et surface-surface (171).

a) ion-ion

$$\omega^{ii}(r) = \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_m \sum_n \frac{\Delta x_{mn}}{r_{mn}^3}$$

b) ion-surface

$$\omega^{is}(r) = \frac{ze\sigma_0}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \sum \left(\arcsin \left(\frac{b^4 - x^4 - 2b^2 x^2}{(b^2 + x^2)^2} \right) + \frac{\pi}{2} \right)$$

où Δx = séparation des ions par rapport à un plan médian entre les particules; b = constante; σ_0 = densité de charge surfacique; z = charge.

Les corrélations ion-double-couche sont obtenues par intégration numérique des solutions de la théorie de Poisson-Boltzmann.

BIBLIOGRAPHIE

1. D.J. WESOLOWSKI ET D.A. PALMER. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 2947 (1994).
2. L.O. OHMAN. *Inorg. Chem.* 27, 2565 (1988).
3. L. OHMAN ET W. FOLING. *Acta Chem. Scand. A.* 35, 795 (1981).
4. R.D. LETTERMAN ET S.R. ASOLEKAR. *Water Research.* 24, 941 (1990).
5. R.J. STOL, A.K. VAN HELDEN, ET P.L. DE BRUYN. *Journal of Colloid and Interface Science.* 57, 115 (1976).
6. C.F. BAES ET R.E. MESMER. *The hydrolysis of cations.* John-Wiley and Sons, New-York, 1976. p.112.
7. P.L. BROWN, R.N. SYLVA, ET J. ELLIS. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 723 (1985).
8. J.T. KLOPROGGE, D. SEYKENS, J.B.H. JANSEN, ET J.W. GEUS. *J. Non-Cryst. Solids.* 152, 207 (1993).
9. Y. COUTURIER, G. MICHARD, ET G. SARAZIN. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48, 649 (1984).
10. J. AVESTON. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 4438 (1965).
11. G. FURRER, C. LUDWIG, ET P.W. SCHINDLER. *J. Colloid and Interface Sci.* 149, 56 (1992).
12. J.-Y. BOTTERO, J.M. CASES, F. FIESSINGER, ET J.E. POIRIER. *J. Phys. Chem.* 84, 2933 (1980).
13. H. DE HEK, R.J. STOL, ET P.L. DE BRUYN. *Journal of Colloid and Interface Science.* 64, 72 (1978).
14. J.W. AKITT ET A. FARTHING. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1617 (1981).
15. J.W. AKITT ET A. FARTHING. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1624 (1981).

16. J.W. AKITT ET A. FARTHING. J. Magn. Reson. 32, 345 (1978).
17. J.W. AKITT ET B.E. MANN. J. Magn. Reson. 44, 584 (1981).
18. J.W. AKITT, N.N. GREENWOOD, B.L. KHANDELWAL, ET G.D. LESTER. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 604 (1972).
19. D.D. MACDONALD, P. BUTLER, ET D. OWEN. J. Phys. Chem. 77, 2474 (1973).
20. R.E. MESMER ET C.F. BAES. Inorg. Chem. 10, 2290 (1971).
21. R.C. TURNER. Can. J. Chem. 54, 1910 (1976).
22. A.V. PLYASUNOV ET I. GRENTHE. Geochim. Cosmochim. Acta. 58, 3561 (1994).
23. G. CONTI, P. GIANNI, S. GIANNARELLI, ET E. MATTEOLI. Thermochimica Acta. 209, 81 (1992).
24. P.L. BROWN, R.N. SYLVA, G.E. BATLEY, ET J. ELLIS. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1967 (1985).
25. A.R. THOMPSON, A.C. KUNWAR, H.S. GOTOWSKY, ET E. OLDFIELD. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2317 (1987).
26. J.W. AKITT ET J.M. ELDERS. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1347 (1988).
27. A.C. VERMEULEN, J.W. GEUS, R.J. STOL, ET P.L. DE BRUYN. J. Colloid and Interface Sci. 51, 449 (1975).
28. F. THOMAS, A. MASON, J.-Y. BOTTERO, J. ROUILLER, F. GENÉVRIER, ET D. BOUDOT. Environ. Sci. Techn. 25, 1553 (1991).
29. J.-Y. BOTTERO, J.E. POIRIER, ET F. FIESSINGER. Prog. Water Techn. 12, 601 (1980).
30. J.-Y. BOTTERO, M. AXELOS, D. TCHOUBAR, J.M. CASES, J.J. FRIPIAT, ET F. FIESSINGER. J Colloid and Interface Sci. 117, 47 (1987).
31. M. AXELOS, D. TCHOUBAR, J.-Y. BOTTERO, ET F. FIESSINGER. Journal de Physique. 46, 1587 (1985).

32. J.Y. BOTTERO, D. TCHOUBAR, J.M. CASES, J.J. FRIPIAT ET F. FIESSINGER. Dans Interfacial phenomena in Biotechnology and Materials processing. Édité par Y.A. Attia, B.M. Moudgil et S. Chander. Elsevier, Amsterdam, 1988, pp.459-479.
33. A. MASON, F. THOMAS, J.Y. BOTTERO, D. TCHOUBAR, ET P. TEKELY. Journal of Non-Cryst. Solids. 171, 191 (1994).
34. A. SINGHAL ET K.D. KEEFER. J. Mat. Res. 9, 1973 (1994).
35. C. BROSSET, G. BIEDERMANN, ET L.G. SILLÉN. Acta Chem. Scand. 8, 1917 (1954).
36. S. VON SCHONHERR, H. GORZ, D. MULLER, ET W. GESSNER. Z. Anorg. Allg. Chemie. 476, 188 (1981).
37. R.D. LETTERMAN ET S.R. ASOLEKAR. Water Res. 24, 931 (1990).
38. G. JOHANSSON, G. LUNDGREN, L.G. SILLEN, ET R. SODERQUIST. Acta Chem. Scand. 14, 769 (1960).
39. G. JOHANSSON. Acta Chem. Scand. 14, 771 (1960).
40. P.M. BERTSCH. Soil Sci. Am. J. 51, 825 (1987).
41. D.R. PARKER ET P.M. BERTSCH. Environ. Sci. Technol. 26, 914 (1992).
42. S.M. BRADLEY ET J.V. HANNA. J. Chem. Soc: Chem. Comm. 1249 (1993).
43. D.R. PARKER ET P.M. BERTSCH. Environ. Sci. Technol. 26, 908 (1992).
44. P.M. BERTSCH, W.J. LAYTON, ET R.I. BARNHISEL. Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 1449 (1986).
45. J.T. KLOPROGGE, D. SEYKENS, J.B.H. JANSEN, ET J.W. GEUS. J. Non-Cryst. Solids. 142, 94 (1992).
46. J.-Y. BOTTERO ET F. FIESSINGER. Nordic Pulp and Paper Res. J. 81 (1989).
47. M. POUILLOT ET H. SUTY. Water Sup. 10, 133 (1992).

48. G. FURRER, B. TRUSCH, ET C. MULLER. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 3831 (1992).
49. J.W. AKITT, J.M. ELDERS, X.L.R. FONTAINE, ET A.K. KUNDU. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1897 (1989).
50. L. OHMAN, S. SJOBERG, ET N. INGRI. *Acta Chem. Scand. A.* 37, 561 (1983).
51. L. OHMAN ET S. SJOBERG. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2513 (1983).
52. F.R. VENEMA, J.A. PETERS, ET H. VAN BEKKUM. *Inorg. Chim. Acta.* 191, 261 (1992).
53. D.A. PALMER ET J.L. BELL. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 651 (1994).
54. L.O. OHMAN. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 4775 (1995).
55. D.A. PALMER ET J.L.S. BELL. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 4781 (1995).
56. D.A. PALMER ET J.L.S. BELL. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 4781 (1995).
57. A. MASON, D. TCHOUBAR, J.Y. BOTTERO, F. THOMAS, ET F. VILLIERAS. *Langmuir.* 10, 4344 (1994).
58. A. MASON, J.Y. BOTTERO, F. THOMAS, ET D. TCHOUBAR. *Langmuir.* 10, 4349 (1994).
59. A. MASON, F. THOMAS, D. TCHOUBAR, J.Y. BOTTERO, ET P. TEKELY. *Langmuir.* 10, 4353 (1994).
60. W.O. PARKER ET I. KIRICSI. *Applied Catalysis A-General.* 121, L:7 (1995).
61. W.Z. WANG ET P.H. HSU. *Clays & Clay Minerals.* 42, 356 (1994).
62. R.C. TURNER. *Can. J. Chem.* 54, 1528 (1976).
63. R.J.M.J. VOGELS, J. KLOPROGGE, P.A. BUINING, D. SEYKENS, J.B. JANSEN, ET J.W. GEUS. *J. Non-Cryst. Solids.* 191, 38 (1995).
64. P.H. HSU. *Clays and Clay minerals.* 36, 25 (1988).

65. G. FU, L.F. NAZAR, ET A.D. BAIN. Chem. Mater. 3, 602 (1991).
66. S.M. BRADLEY, R.A. KYDD, ET R.F. HOWE. J. Colloid and Interface Sci. 159, 405 (1993).
67. E. RAKOTONARINO, J.-Y. BOTTERO, F. THOMAS, J.E. POIRIER, ET J.M. CASES. Colloids and Surfaces. 33, 191 (1988).
68. T. HIEMSTRA, W.H. RIEMSDIJK, ET G.H. BOLT. J. Colloid Interface Sci. 133, 91 (1989).
69. P.V. BRADY. Geochim. Cosmochim. Acta. 58, 1213 (1994).
70. A. VIOLANTE ET P.M. HUANG. Clays and Clay minerals. 41, 590 (1993).
71. W.L. BOURCIER, K.G. KNAUSS, ET K.J. JACKSON. Geochim. Cosmochim. Acta. 57, 747 (1993).
72. D.A. PALMER ET D.J. WESOLOWSKI. Geochim. Cosmochim. Acta. 56, 1093 (1992).
73. E. MORGADO, Y.L. LAM, S.M.C. MENEZES, L.F. NAZAR, J. Colloid Interface Sci. 176, 432 (1995).
74. R.A. SCHOONHEYDT, H. LEEMAN, A. SCORPION, I. LENOTTE, ET P. GROBET. Clays and Clay minerals. 42, 518 (1994).
75. J.L. BERSILLON, P.H. HSU, ET F. FIESSINGER. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 630 (1980).
76. J.T. KLOPROGGE, D. SEYKENS, J.W. GEUS, ET J.B.H. JANSEN. J. Non-Cryst. Solids. 160, 144 (1993).
77. S.S. KUMRU ET H.D. BALE. J. App. Cryst. 27, (5):682 (1994).
78. X. MEN, B.A. DEMPSEY ET S. PILE. Résumés des communications: National Conference of the American Water Works Association, Orlando, 1988, pp1-13.
79. J.-P. COMMUNAL. L'eau, l'industrie, les nuisances. 111, 56 (1987).
80. D.HAASE, N. SPIRATOS et C. JOLICOEUR Brevet 4981675. États-Unis.(1991).

81. J.P. BOISVERT. Mémoire. Université de Sherbrooke, Québec, 1993.
82. A.K. ARNOLD-SMITH, R.M. CHRISTIE ET C. JOLICOEUR. Résumés des communications, 5th International Gothenburg Symposium on Chemical Treatment, Nice, France., 1992
83. R.K. ILER. The chemistry of silica. John Wiley and Sons, New-York, 1979.
84. G. ENGELHARDT, H. JANCKE, D. HOEBBEL, ET W. WIEKER. *Zur. Chem.* 14, 109 (1974).
85. R.K. HARRIS ET R.H. NEWMAN. *J. Magn. Reson.* 1204 (1977).
86. G. VON ENGELHARDT ET D. ZEIGAN. *Z. Anorg. Allg. Chemie.* 418, 17 (1975).
87. S.H. GAROFALINI ET G. MARTIN. *J. Phys. Chem.* 98, 1311 (1994).
88. S.D. KINRADE ET T.W. SWADDLE. *Inorg. Chem.* 27, 4253 (1988).
89. S.D. KINRADE ET T.W. SWADDLE. *Inorg. Chem.* 27, 4259 (1988).
90. F. DEVREUX, J.P. BOILOT, F. CHAPUT, ET A. LECOMTE. *Phys. Rev. A.* 41, 6901 (1990).
91. R.A. ASSINK ET B.D. KAY. *J. Non-Cryst. Solids.* 99, 359 (1988).
92. B.D. KAY ET R.A. ASSINK. *J. Non-Cryst. Solids.* 104, 112 (1988).
93. R.A. ASSINK ET B.D. KAY. *J. Non-Cryst. Solids.* 107, 35 (1988).
94. J.C. POUXVIEL ET J.P. BOILOT. *J. Non-Cryst. Solids.* 94, 374 (1987).
95. R.J. MOOLENAAR, J.C. EVANS, ET L.D. MCKEEVER. *J. Phys. Chem.* 74, 3629 (1970).
96. D. MULLER, W. GESSNER, H.-J. BEHRENS, ET G. SCHELER. *Chem. Phys. Lett.* 79, 59 (1981).
97. D. MULLER, W. GESSNER, A. SAMOSON, E. LIPPMAA, ET G. SCHELER. *J. Chem. Soc: Dalton Trans.* 1277 (1986).

98. J.W. AKITT ET W. GESSNER. J. Chem. Soc: Dalton Trans. 147 (1984).
99. J.W. AKITT, W. GESSNER, ET M. WEINBERGER. Magn. Reson. Chem. 26, 1047 (1988).
100. W. LOEWENSTEIN. Am. Mineral. 39, 92 (1994).
101. J. ZAMBO. Light Metals. 199 (1986).
102. Z. LUAN, C.-F. CHENG, W. ZHOU, ET J. KLINOWSKI. J. Phys. Chem. 99, 1018 (1995).
103. B.A. BROWNE ET C.T. DRISCOLL. Science. 256, 1667 (1992).
104. C. EXLEY ET J.D. BIRCHALL. Polyhedron. 12, 1007 (1993).
105. N. KATADA, T. TOYAMA, ET M. NIWA. J. Phys. Chem. 98, 7647 (1994).
106. A. GIL, G. GUIU, P. GRANGE, ET M. MONTES. J. Phys. Chem. 99, 301 (1995).
107. E.H. OELKERS, J. SCHOTT, ET J. DEVIDAL. Geochim. Cosmochim. Acta. 58, 2011 (1994).
108. M. MAGI, E. LIPPMAA, A. SAMOSON, G. ENGELHARDT, ET A.-R. GRIMMER. J. Phys. Chem. 88, 1518 (1984).
109. E. LIPPMAA, M. MAGI, A. SAMOSON, G. ENGELHARDT, ET A.-R. GRIMMER. J. Am. Chem. Soc. 102, 4889 (1980).
110. J. KLINOWSKI. Chem. Rev. 91, 1459 (1991).
111. D. MUELLER, D. HOEBBEL, ET W. GESSNER. Chem. Phys. Lett. 84, 25 (1981).
112. S.M. BRADLEY, R.A. KYDD, ET C.A. FYFE. Inorg. Chem. 31, 1181 (1992).
113. D.N. WATER ET M.S. HENTY. J. Chem. Soc: Dalton Trans. 243 (1977).
114. S. SCHONHERR ET R. BERTRAM. Z. Chem. 23, 105 (1983).

115. G.T. VLADISAVLJEVIC, S.K. MILONJIC, V.L. PAVASOVIC, J. Colloid Interface Sci. 176, 491 (1995).
116. X.H. ZHU ET M. ELIMELECH. J. Environ. Eng. 121, 884 (1995).
117. G. VLADISAVLJEVIC, S. MILONJIC, ET V. PAVASOVIC. Review of Research Work. 39, 49 (1994).
118. G.T. VLADISAVLJEVIC, S.K. MILONJIC, D. NIKOLIC, ET V.L. PAVASONIC. J. Membr. Sci. 66, 9 (1992).
119. A.G. FANE. J. Membr. Sci. 20, 249 (1984).
120. M.W. CHUDACEK ET A.G. FANE. J. Membr. Sci. 21, 145 (1984).
121. M. CHERYAN. Ultrafiltration handbook. Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, 1986. pp.25-35.
122. R.M. MCDONOGH, H. BAUSER, N. STROH, U. GRAUSCHOPF, J. Membr. Sci. 104, 51 (1995).
123. H.K. LONGSDALE, W. PUSCH, ET A. WALCH. J. Chem. Soc: Farad Trans.I. 71, 501 (1975).
124. A.R. AKRED, A.G. FANE, ET J.P. FRIEND. Ultrafiltration membranes and application. New-York, 1980. p.353.
125. V.M. STAROV ET N.V. CHURAEV. Ad. Colloid Interface Sci. 43, 145 (1993).
126. J.D. FERRY. J. Gen. Physiol. 20, 95 (1936).
127. G. JONSSON. Desalination. 53, 3 (1985).
128. Q.T. NGUYEN ET J. NÉEL. J. Membr. Sci. 14, 111 (1983).
129. T.L. HILL. An introduction to statistical thermodynamics. Dover Publication Inc, New-York, 1986. p.261.
130. W.G. MCMILLAN ET J.E. MAYER. J. Chem. Phys. 13, 276 (1945).
131. J.N. ISRAELACHVILI. J. Colloid Interface Sci. 44, 259 (1973).

132. J.N. ISRAELACHVILI ET G.E. ADAMS. J. Chem. Soc: Farad Trans.I. 74, 975 (1978).
133. W.A. DUCKER, Z. XU, D.R. CLARKE, ET J.N. ISRAELACHVILI. J. Am. Ceramic Soc. 77, 437 (1994).
134. R.G. HORN, D.T. SMITH, ET W. HALLER. Chem. Phys. Lett. 162, 404 (1989).
135. R.M. PASHLEY ET J.N. ISRAELACHVILI. J. Colloid Interface Sci. 101, 511 (1984).
136. J.N. ISRAELACHVILI ET R.M. PASHLEY. Nature. 306, 249 (1983).
137. V.A. PARSEGIAN, R.P. RAND, N.L. FULLER, ET D.C. RAU. Methods in Enzymology. 127, 400 (1986).
138. R.H. OTTEWILL. J. Colloid Interface Sci. 58, 357 (1977).
139. M. MORVAN, D. ESPINAT, R. VASCON, J. LAMBARD, ET T. ZEMB. Langmuir. 10, 2566 (1994).
140. L. BARCLAY, A. HARRINGTON, ET R.H. OTTEWILL. Kolloid-Z. u. Z. Polymere. 250, 655 (1972).
141. F.H. REE ET W.G. HOOVER. J. Chem. Phys. 46, 4181 (1967).
142. E. THIELE. J. Chem. Phys. 39, 474 (1963).
143. N.F. CARNAHAN ET K.E. STARLING. J. Chem. Phys. 51, 635 (1969).
144. K.R. HALL. J. Chem. Phys. 57, 2252 (1972).
145. W.B. RUSSEL, D.A. SAVILLE, ET W.R. SCHOWALTER. Colloidal dispersions. Cambridge University Press, Cambridge, 1989. p.329.
146. D. HAASE, R.M. CHRISTIE, C. JOLICOEUR et D. POTHIER. Brevet 5296213. États-Unis. 1994
147. J.T. KLOPROGGE, D. SEYKENS, J.W. GEUS, ET J.B.H. JANSEN. J. Non-Cryst. Solids. 142, 87 (1992).

148. J.W. AKITT, N.N. GREENWOOD, ET B.L. KHANDELWAL. J. Chem. Soc: Dalton Trans. 1226 (1972).
149. R.D. LETTERMAN ET D.R. IYER. Environ. Sci. Techn. 19, 673 (1985).
- 150 C. JOLICOEUR, T.C. TO, J.P. BOISVERT. Rapport, Développement de procédés de stabilisation de flocculants polymériques à base d'aluminium. 1996; pp.1-76. Montréal. pour IRAP-CNRC (UQAM).
151. C.K. COLTON, S. FRIEDMAN, D.E. WILSON, ET R.S. LEES. J. Clin. Invest. 51, 2472 (1972).
152. E.A. TSAPUIK ET M.T. BRYK. J. Membr. Sci. 79, 227 (1993).
153. W. STUMM. Colloids and Surfaces A: 73, 1 (1993).
154. J.P. BOISVERT, T.C. TO, ET C. JOLICOEUR. Water Res. (1996).
155. R.M. PASHLEY. J. Colloid Interface Sci. 83, 531 (1981).
156. R. KJELLANDER, S. MARCELJA, R.M. PASHLEY, ET J.P. QUIRK. J. Phys. Chem. 92, 6489 (1988).
157. J.W. VERWEY ET J.T.G. OVERBEEK. Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier, Amsterdam, 1948. p.1.
158. D. STIGTER ET T.L. HILL. Faraday Soc. Discussion. 63, 551 (1959).
159. D.Y. CHAN, R.M. PASHLEY, ET L.R. WHITE. J. Colloid Interface Sci. 77, 283 (1980).
160. D. CHANDLER. Introduction to modern statistical mechanics. Oxford University Press, New-York, 1987.
161. E.M. LIFSHITZ. Sov. Phys. 2, 73 (1956).
162. A.W. ADAMSON. Physical chemistry of surfaces. John-Wiley and Sons, New-York, 1990. p.258.
163. H.C. HAMAKER. Physica. IV, 1058 (1937).

164. A. ANADARAJAH ET J. CHEN. J. Colloid Interface Sci. 176, 293 (1995).
165. J.H. SCHENKEL ET J.A. KITCHENER. Trans. Faraday Soci. 56, 161 (1960).
166. H.B.G. CASIMIR ET D. POLDER. Phys. Rev. 73, 360 (1948).
167. C.J. VAN OSS, M.K. CHAUDHURY, ET R.J. GOOD. Chem. Rev. 88, 927 (1988).
168. C.J. VAN OSS, L. JU, M.K. CHAUDHURY, ET R.J. GOOD. J. Colloid Interface Sci. 128, 313 (1989).
169. H.K. CHRISTENSON, P.M. CLAEISSON, ET J.L. PARKER. J. Phys. Chem. 96, 6725 (1992).
170. R. KJELLANDER, S. MARCELJA, R.M. PASHLEY, ET J.P. QUIRK. J. Chem. Phys. 92, 4399 (1990).
171. L. GULDBRAND, B. JONSSON, H. WENNERSTROM, ET P. LINSE. J.Chem. Phys. 80, 2221 (1984).